Synthese und biologische Aktivität bombykol- und gyptolartiger Duftstoffe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Gerhard Kasang

aus Bernau

1965

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

Synthese und biologische Aktivität bombykol- und gyptolartiger Duftstoffe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Gerhard Kasang

aus Bernau

1965

Referenten: Herr Prof. Dr. R. Riemschneider
Herr Prof. Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1965

Tag der Promotion: 31. Juli 1965

Die Arbeit wurde unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. R. Riemschneider am
Institut für Biochemie der Freien Universität
Berlin angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Riemschneider,
möchte ich vielmals danken für die mir stets zuteil
gewordene Anleitung und die Bereitstellung der Mittel
zur praktischen Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Problemstellung	.....	1
I.	Zur Biochemie der Sexualduftstoffe der Schmetterlinge	3
1.	Einführende Betrachtungen zur Morphologie und Physiologie der Sexualduftdrüsen und Geruchsrezeptoren	3
1.1	Duftorgane der Weibchen	4
1.2	Geruchstheorien	7
1.3	Geruchsrezeptoren	8
2.	Sexualduftstoffe	14
2.1	Chemische Konstitution und Isolierung .	14
2.2	Beständigkeit	16
2.3	Wirksamkeit	17
2.4	Artspezifität	19
2.5	Strukturspezifität	20
2.51	Bombykol und sexualduftstoffartige Verbindungen des Seidenspinners	21
2.52	Gyptol und sexualduftstoffartige Verbindungen des Schwammspinners Lymantria dispar	24
II.	Zur Synthese bombykol- und gyptolartiger Duftstoffe	26
1.	Synthese von Stereo-Isomeren des 15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol-(1)	27
1.1	15-Acetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans)-ol-(1)	30
1.2	15-Acetoxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)	33

Seite

2. Synthese von Stereo-Isomeren des 13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1) 36

2.1 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) 44

2.11 aus Heptadecadiin-(8,10)-diol-(1,13) 44

2.12 aus 13-Acetoxy-heptadecadiin-(8,10)-ol-(1) 46

2.2 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-trans,10-trans)-ol-(1) 47

3. Synthese von Stereo-Isomeren des 12-Acetoxy-pentadecadien-(8,10)-ol-(1) 49

3.1 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) 52

3.11 aus 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadiin-(8,10)-ol-(12) 52

3.12 aus Pentadecadiin-(8,10)-diol-(1,12) 54

3.2 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol-(1) 55

3.21 aus 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadiin-(8,10)-ol-(12) 55

3.22 aus Pentadecadiin-(8,10)-diol-(1,12) 57

4. Synthese weiterer ungesättigter Fettalkohole des Typs 12-Acyloxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) 59

5. Synthese von 12-Acetoxy-pentadecen-(8/10-cis)-ol-(1) und 13 Acetoxy-heptadecen-(8/10-cis)-ol-(1) 61

III. Zur Methode des Verhaltenstests 62

1. Freilandtests 62

2. Labortests 63

		Seite
IV.	Chemischer Versuchsteil	66
1.	Synthese von Stereo-Isomeren des 15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol-(1)	67
2.	Synthese von Stereo-Isomeren des 13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1)	73
3.	Synthese von Stereo-Isomeren des 12-Acetoxy-pentadecadien-(8,10)-ol-(1)	83
4.	Synthese von ungesättigten Fettalkoholen des Typs 12-Acyloxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1)	90
5.	Partielle Hydrierung von 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) und 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)	93
V.	Biologischer Versuchsteil	94
1.	Beschaffung der Testtiere	94
1.1	Zucht von Faltern aus Puppen	95
1.2	Fang von Faltern	95
2.	Aufbewahrung der Testtiere	96
3.	Durchführung der Freilandtests	97
4.	Durchführung der Labortests	98
4.1	Bombyx mori L.	100
4.2	Lymantria dispar L.	101
4.3	Übrige Spinnerarten	102
5.	Diskussion der Testergebnisse	102
VI.	Zusammenfassung	104
VII.	Literaturverzeichnis	107
VIII.	Bildanhang	115
IX.	Lebenslauf	

Problemstellung

Die Sexualduftstoffe, die zum Anlocken der Geschlechtspartner dienen, lenkten insbesondere die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich, seitdem A. Butenandt und seinen Mitarbeitern die Aufklärung und Synthese des Bombykols, des Sexualduftstoffes des weiblichen Seidenspinners (Bombyx mori L.) gelungen ist.

Diese Duftstoffe sind von großem Interesse, da man an ihnen ausgezeichnet das Problem "Konstitution und Wirkung" studieren kann. Seit mehr als 10 Jahren wurden am Biochemischen Institut der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Riemschneider chemische Verbindungen synthetisiert und auf ihre Konfiguration und biologische Wirkung untersucht.

Anhand des Materials über Sexualduftstoffe und sexualduftstoffartige Verbindungen soll versucht werden, mehr Licht in die Beziehungen zwischen Konstitution, Konfiguration und Geruch zu bringen.

Steigendes Interesse finden die Sexualduftstoffe in der Schädlingsbekämpfung. Da bereits Bruchteile eines µg ausreichen, um Insekten aus einer Entfernung von einem Kilometer anzulocken, ergeben sich Möglichkeiten für eine gezielte und weitgehend artspezifische Anlockung, die leicht mit einer der üblichen Bekämpfungsmethoden, z.B. der Schädlingsbekämpfung mit Insektiziden, verbunden werden kann. Die Erfolge mit dem Sexualduftstoff des Schwammspinners (Lymantria oder Porthetria dispar L.), dem Gyptol, geben zu Hoffnungen Anlaß, auch andere Schädlingsinsekten mit dieser Methode bekämpfen zu können. Voraussetzung für eine erfolgreiche Schädlingsbekämpfung ist eine genügend große Menge Sexualduftstoff.

Da die Gewinnung des Duftstoffes aus den Duftdrüsen der Insekten sehr aufwendig und kostspielig ist, versucht man heute auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, die die gleichen Verhaltensweisen wie die Sexualduftstoffe auslösen.

Das Ziel dieser Arbeit ist Verbindungen zu synthetisieren, die sowohl die Eigenschaften des Bombykols als auch die des Gyptols in sich vereinigen.

Es sollen ferner leicht darstellbare Verbindungen, die auf Grund ihrer Konfiguration eventuell Lockstoffeigenschaften besitzen könnten, an verschiedenen Schmetterlingsarten getestet werden. Zu diesem Zweck sind nach Möglichkeit die bisher bekannten Methoden der Verhaltenstests in ihrer Brauchbarkeit zu überprüfen und gegebenenfalls neue Methoden zu entwickeln.

Schließlich sollen bekannte und neue Verbindungen von sexualduftstoffartigem Charakter hinsichtlich ihrer Konstitution und Wirksamkeit in Bezug auf die heute vorherrschenden Geruchstheorien untersucht und diskutiert werden.

I. Zur Biochemie der Sexualduftstoffe der Schmetterlinge

Es ist seit langem bekannt, daß der Geruchssinn der Insekten außerordentlich gut entwickelt ist und im Leben dieser Tiere eine große Rolle spielt.

Die Duftstoffe dienen in Form von Spur - Markierungs - Stoffen den Ameisen, Termiten, Bienen, Hummeln und Wespen zur Orientierung[1]. Als Alarmstoffe fungieren sie zum Schutz vieler Insektenstaaten[2]. Ebenso groß ist ihre Bedeutung beim Auffinden von Eiablageplätzen, Futterquellen und ihrer Geschlechtspartner[3].

Solche Stoffe, die eine stoffliche Kommunikation zwischen Individuen einer Art vermitteln, bezeichnet man nach P. Karlson und M. Lüscher als Pheromone[1]. Mit den Hormonen der Endokrinologie haben sie nichts zu tun, sie unterscheiden sich auch in chemischer Hinsicht wesentlich von ihnen.

Bei vielen Insekten weiß man heute noch nicht, in welchen Organen die Pheromone entstehen. Was die Sexualduftstoffe der Schmetterlinge anbelangt, so sind die Kenntnisse über ihre Entstehung und chemische Natur noch am größten.

1. Einführende Betrachtungen zur Morphologie und Physiologie der Sexualduftdrüsen und Geruchsrezeptoren

Duftdrüsen sind sowohl bei weiblichen als auch bei männlichen Lepidopteren bekannt. Die männlichen Duftdrüsen sind zum ersten Male eingehend von K.G. Illig beschrieben worden[4]. Duftorgane bei männlichen und weiblichen Schmetterlingen untersuchte H. Freiling[5], während E. Urbahn[6] sich insbesondere mit den abdominalen Duftorganen der Weibchen befaßte.

Neuere Arbeiten über die männlichen Duftorgane stammen von R. Barth[7]. Über die Morphologie und Histologie der Sexualduftdrüsen der Weibchen von Prodenia litura F. berichtete S.M. Hammad[8].

Da meist die Weibchen von den Männchen aufgesucht werden, folgerte schon H. Freiling[5], daß das Wirkungsprinzip der männlichen Duftorgane weniger auf der Anlockung als vielmehr der Reizung vor oder während der Begattung beruht.

Nach E. Hecker[9] ist man heute der Meinung, daß die Sexualduftstoffe der weiblichen Hinterleibsdrüsen zur Anlockung über große Entfernungen, die übrigen Duftstoffe zur Erkennung der Species und Reizung über kurze Entfernungen dienen.

1.1 Duftorgane der Weibchen

Bei fast allen Weibchen der Schmetterlinge entwickeln sich die Sexualduftdrüsen aus den Hypodermiszellen der Intersegmentalfalte, die sich zwischen dem 8. und 9. Abdominalsegment befindet.

Nach E. Urbahn[6], R. Barth[12] und E. Götz[10] lassen sich die Sexualduftdrüsen entsprechend ihrer Morphologie in fünf großen Gruppen zusammenfassen:

Verschiebbare Duftfelder
Ausstülpbare Duftringe
Dorsale und ventrale Duftfalten
Glandulae odoriferae
(Abb. 1, 2 und 3)

Die Lymantriden besitzen meist dorsale Duftfalten. Ihre Duftdrüsen bestehen aus einem Drüsenepithel, das sich über die gesamte Intersegmentfalte erstreckt. Intersegmentale Duftsäcke findet man z.B. beim Seidenspinner (Bombyx mori L.) in Form der bekannten Sacculi laterales. Sie entstehen durch Herausstülpen und Aufpumpen der gesamten Intersegmenfalte (Abb. 4 und 5).

Eine besonders auffällige Form zeigen die Duftdrüsen von Prodenia litura Fab., sie erstrecken sich nach S.M. Hammad[8] völlig über das 9. Abdominalsegment (Abb.6).

Die Duftdrüsen setzen sich aus mehr oder weniger zahlreichen sekretorischen Zellen zusammen. Ihre Zahl wechselt stark mit der Art. Aber auch die Formen von Zelle und Zellkern sind nicht immer gleich (Abb. 7 und 8).

Zwischen Zellkern und Vakuolen besteht ein enger Zusammenhang, denn bei starker Sekretion ist eine wesentliche Veränderung zu erkennen. Die Vakuolen, die in Kernnähe anzutreffen sind, scheinen die Sexualduftstoffe in gelöster Form zu enthalten. Was die Natur der bekannten Sexualduftstoffe anbelangt, so sollten sich in den sekretorischen Zellen von Bombyx mori L. und einiger Lymantriiden Hydrolasen nachweisen lassen. Man weiß, daß der Sexualduftstoff von Bombyx mori L. als Ester von der Ölsäure, Linolsäure oder 14-Methyl-pentadecadien-(9,12)-säure[16] vorliegt. Vermutlich entstehen auch die anderen Sexualduftstoffe mit Alkoholcharakter durch enzymatische Hydrolyse in den sekretorischen Zellen.

Inwieweit eine von R. Barth[12] beobachtete Streifung des Plasmas mit der Wirkungsweise des endoplasmatischen Reticulums und des Zellkernes im Zusammenhang steht, dürften erst elektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Aktivitätsstadien der Zelle ergeben. So viel scheint heute sicher zu sein, daß auch eine Veränderung (Perforierung ?) der Cuticula während der Sekretion erfolgt.

Das Sezernieren des Duftstoffes ist bei vielen Schmetterlingen von verschiedenen Faktoren abhängig. Zunächst einmal müssen sich die Weibchen in einem bestimmten Zustand der Reife befinden, um überhaupt Duftstoff produzieren zu können. Vermutlich ist die Duftstoffproduktion direkt abhängig von der Funktion der Hormone der Corpora allata.

So ist z.B. bei der Küchenschabe festgestellt worden, daß nach Entfernung der Corpora allata etwa 86 % aller Tiere ihre Duftstoffproduktion einstellen[11].

Manche Lepidopterenarten sezernieren ihren Duftstoff sofort, andere erst einen Tag nach dem Schlüpfen. Es gibt Schmetterlinge, die fast ihr ganzes Leben lang Duftstoff erzeugen, sofern sie nicht frühzeitig befruchtet werden. So hält nach J. Franz die Produktion bei Cacoccia murinana Hb. etwa 11 Tage an. Meist wird die Menge des Duftstoffes gegen Ende der Lebenszeit merklich geringer.

Nach Untersuchungen von B. Götz[10] sind die Anflugzeiten der Männchen mit den Lockzeiten der Weibchen identisch. Einige Schmetterlinge wie Bombyx mori L. und die Pyraliden scheinen nach R. Barth[12] zu allen Tageszeiten Sexualduftstoffe zu sezernieren. Andere dürften entsprechend den Anflugzeiten der Männchen nur zu ganz bestimmten Tages- oder Nachtzeiten ihren Duftstoff abgeben. So fliegt nach J. Franz[13] das Männchen des Tannentriebwicklers C. Murinana Hb. nur abends und nachts zwischen 18 und 2^{00} Uhr. Ähnlich verhält es sich nach S.M. Zayed[14] mit dem Baumwollspinner (Prodenia litura Fab.), der deshalb nur nachts zu testen ist.

Die Spinnerarten Lymantria dispar L. und monacha L. schwärmen nach K. Görnitz[15] hauptsächlich in den Nachmittags- und Abendstunden.

Neben den genannten Faktoren ist die Witterung wahrscheinlich für die Duftstoffproduktion ebenso bedeutungsvoll. Wenn man von der Flug- und Kopulationsbereitschaft der Männchen auf die Duftstoffproduktion schließen kann, muß man folgern, daß die Duftstoffproduktion mit der Temperatur steigt. Nur wenige Schmetterlingsarten schwärmen unter Temperaturen von $15^{\circ}C$, die meisten bevorzugen Temperaturen zwischen 25 und $30^{\circ}C$. Auch die Luftfeuchtigkeit scheint eine große Rolle zu spielen. Inwieweit außerdem elektrostatische Aufladungen für die Aktivität

der Tiere verantwortlich sind, ist noch nicht genügend erforscht worden.

1.2 Geruchstheorien

Seitdem sich die Auffassung durchgesetzt hat, daß der Geruch stofflicher Natur ist, d.h. an ganz bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften des Duftstoffes und des Rezeptors gebunden ist, wurden die verschiedensten Theorien entwickelt.

Die physikalischen Theorien haben hauptsächlich elektromagnetische Schwingungen der Duftstoffmolekeln zum Inhalt. R.H. Wright[17,32] vertritt die Theorie, daß allein Molekular- und Rotationsschwingungen der Molekel verantwortlich sind für die Qualität und Quantität des Geruchs. Jedoch ist dieser Theorie in letzter Zeit sehr oft widersprochen worden. So hat erst kürzlich K.C. Buijs[18] an H_2S, D_2S und D_2O durch exakte Messungen und Berechnungen zu beweisen versucht, daß kein Zusammenhang zwischen Molekularschwingungen und Geruch besteht. Obwohl sich H_2S und D_2S in ihren Schwingungen wesentlich unterscheiden, können sie vom Menschen geruchlich nicht auseinander gehalten werden.

Als bedeutender Vertreter der chemischen Geruchstheorie ist L. Ruzicka[19] zu nennen. Der Vorgang des Riechens vollzieht sich nach dieser Theorie an sogenannten Osmorezeptoren, die mit den osmophoren Gruppen der Duftstoffmolekeln reagieren. Nach A. Tschirch[20] entstehen in den Fortsätzen der Sinneszellen lockere Verbindungen der Duftstoffe mit dem Zellplasma. Nach dieser Theorie sind die Molekeln nur dann osmophor, wenn sie mit dem Plasma-Kolloid zu reagieren vermögen; der allgemeinen chemischen Konstitution, besonders dem Skelett soll nur sekundäre Bedeutung zukommen. Nach R. Riemschneider[34] ist jedoch in der Konfiguration, der räumlichen Anordnung der Molekelbausteine das bestimmende Element für die biologische Wirkung zu suchen.

Nach dem Prinzip von "Schlüssel und Schlüsselloch" sollen für die biologische Aktivität in erster Linie Größe und äußere Gestalt der Molekeln entscheidend sein. In den letzten Jahren ist von J.E. Amoore[26] speziell für den Geruch eine stereochemische Theorie entwickelt worden. Amoore führt nach dieser Theorie alle denkbaren Gerüche auf 7 Primärgerüche zurück. Zu erwähnen sind noch die Theorien von F. Atkins[21], R.C. Erb[22], A. Müller[23], H.G. Bungenberg de Jong[24], G. Darzens[25], J.T.Davies und R.W. Moncrieff[33].

1.3 Geruchsrezeptoren

Häufig werden die Sexualduftdrüsen mit Sendern oder Emittern, die Sexualduftstoffe mit Transmittern und die Rezeptoren mit Empfängern verglichen[27]. Die ältesten Hinweise auf eine Riechfunktion der Insektenantennen stammen nach D. Schneider[28] von Reaumur (1734), Lesser (1740) und Rösel von Rosenhof (1746). Daß allein Duftstoffe, die von den Empfängern direkt wahrgenommen werden, für das Anlockprinzip in Frage kommen, haben schon H. Freiling[5] und J.E. Fabre[29] in Versuchen eindeutig bewiesen. Werden nämlich Duftstoff sezernierende Weibchen der Schmetterlinge unter einer Glocke aus Glas, Blech oder Holz luftdicht abgeschlossen, ist auf die Männchen nicht die geringste Anlockwirkung festzustellen. Trotzdem hat H.v.Zehmen[30] in Anlehnung an die Theorie von H. Teudt[31] eine Hypothese entwickelt, nach der schwer flüchtige "Riechstoffe' durch "Elektronenschwingungen" im Innern der Moleküle "Schwankungen im Äther" hervorrufen, die als Fernwirkung, unabhängig von den Riechstoffmolekeln, in den Rezeptoren wirksam werden.

Eingehende Untersuchungen über die Morphologie der Schmetterlingsantennen sind von D. Schneider[35], K.E.Kaißling und J. Boeckh angestellt worden.

Das Ergebnis ihrer mikroanatomischen und elektrophysiologischen Arbeiten war die Erkenntnis, daß nur einige wenige Sensillen, definiert als Komplex morphologisch differenzierter Zellen der Insektencuticula, für die Geruchsstimulierung in Frage kommen.

Die Sensillen sind bei guter Vergrößerung mit dem Lichtmikroskop zu erkennen. Die wesentlichsten Teile des Sensillums sind die Sinnesnervenzellen. Nach A. Kühn[36] sind die primären Sinneszellen aufzufassen als bipolare Sinnesnervenzellen mit einem langen proximalen Neuriten und einem kurzen distalen Fortsatz, der etliche Differenzierungen aufweist.

Von D. Schneider und seinen Mitarbeitern[35] wurden die Sensillenarten verschiedener Spinnerarten systematisch untersucht und eingehend beschrieben. Äußerlich lassen sie sich in dünnwandige, dickwandige und stiftführende Sensillen einteilen (Abb. 9). Zu den dünnwandigen rechnet man: Sensillum coeloconicum und basiconicum, zu den dickwandigen: Sensillum trichodeum, S. squamiformium, S. chaeticum, S. styloconicum und S. campaniformium, zu den stiftführenden das Sensillum scolopalium.

Nach neuesten Untersuchungen von D. Schneider[27] kommt dem Sensillum basiconicum eine besondere Bedeutung hinsichtlich der Stimulierung mit Duftstoffen zu.

Nach V.G. Dethier[37] besteht ein Sensillum aus zwei unterschiedlichen Teilen - einer ist der sich dauernd ändernden Reizsphäre zugewendet, in der sich das Insekt bewegt - der andere Teil enthält das Nervensystem. Die Sinnesnervenzelle vermag Nervenimpulse zu erzeugen, wenn spezifische, chemische Veränderungen im äußeren Teil des Sensillums auftreten.

Äußerlich unterscheiden sich die weiblichen von den männlichen Antennen darin, daß die weiblichen schmal und schlank, die männlichen stark gekämmt und gefiedert sind (Abb. 11).

Bei den Weibchen ist manchmal das Sensillum trichodeum nicht vorhanden, an die Stelle dieses Sensillums tritt das Sensillum basiconicum. Die Zahl der Sensillen ist bei den Männchen größer als bei den Weibchen. Das gilt insbesondere für das Sensillum coeloconicum, das bei Männchen im Durchschnitt doppelt so häufig anzutreffen ist wie bei Weibchen. Aus diesem Grund vermutete man, daß dieser Sensillentyp für die Stimulation durch Sexualduftstoffe verantwortlich ist. Ferner wurde die Tatsache berücksichtigt, daß diese Sensillen z.T. sehr dünnwandig sind und somit ein Diffundieren durch die Cuticula begünstigt ist. Hierzu ist allerdings nach dem neuesten Stand der Forschung zu sagen, daß der Diffusion keine Bedeutung zukommt, da in dickwandigen Sensillentypen mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen nach V.G. Dethier[49], E. Slifer[38] und S. Richter[39] Poren entdeckt wurden, in die direkt Nervenfortsätze ragen.

Nach Veröffentlichungen von D. Schneider[27] und J. Boeckh besitzen auch die schlauchähnlichen Sensilla basiconica viele cuticulare Poren, in die die dendritischen Fortsätze der Sinnesnervenzellen münden. Nach Experimenten von V.G. Dethier[40] und N. Bolwig an Larven von Lepidopteren und Dipteren, von V.B. Wigglesworth[41] an Läusen (Pediculus humanus corporis) konntendurch Abdecken und Amputieren bestimmter Sensillentypen den Sensilla basiconica Geruchsfunktionen zugeordnet werden. Das steht in Übereinstimmung mit neuesten Befunden von H. Morita[42] und S. Yamachita an Bombyx mori L. . Sowohl dem japanischen als auch dem deutschen Forscherteam unter der Leitung von D. Schneider[27] und J. Boeckh ist es mit einer verbesserten Technik der Elektrophysiologie gelungen, Mikro-Elektroden in Form von Glaskapillaren in ein Sensillum basiconicum einzuführen und Aktionspotentiale abzuleiten, die für eine Sensillenart nach Reizung mit Sexualduftstoff charakteristisch sind (Abb. 12).

Nach D. Schneider[28] lassen sich Aktionspotentiale sichtbar machen, indem man eine differente Mikro-Elektrode aus Stahl oder Glas in den angeschnittenen Antennenstamm oder einen Seitenast, eine indifferente Mikro-Elektrode in den unteren Antennenstamm einführt (Abb. 13). Die zwischen den Elektroden auftretenden Potentiale werden über ein geeignetes Verstärkersystem einem Kathodenstrahloszillographen zugeleitet und photographisch aufgezeichnet. Das Oszillogramm ist ziemlich komplexer Natur. Man erhält ohne Duftstoffreizung ein Oszillogramm summierter Spontanentladungen, deren Amplituden weit über dem bedingten Störpegel des Systems liegen (Abb. 14). Nach Reizung mit Duftstoff gelangt man zu einem Bild, das sich durch bedeutende Amplitudensteigerung von der spontanen Aktivität unterscheidet, ohne daß aber der Charakter des Bildes wesentlich verändert wird. Dieser Zustand läßt sich reversibel narkotisieren (Abb. 14). Auch bei einer Reizung mit Luftströmen erhält man eine Anzahl von Entladungen, die keine Artefakte sind, da sie sich durch Äthernarkose auslöschen lassen (Abb. 15 und 16). Ferner konnten D. Schneider und seine Mitarbeiter nach der Reizung mit Sexualduftstoff Frequenzmodulationen von Nervenimpulsen und langsame Duftstoffpotentiale, sogenannte EAG's (Elektroantennogramme) aufzeichnen (Abb.17). Anhand von quantitativen Messungen, Zahl der Entladungen pro Sekunde und Stärke der Aktionspotentiale, ausgedrückt in mV, wurde es erst möglich, gewisse chemische Verbindungsklassen und Sexualduftstoffe bestimmter Schmetterlingsarten systematisch zu untersuchen[27]. Tatsächlich ist es gelungen, bestimmten chemischen Verbindungen und Sexualduftstoffen je nach der Konzentration ein bestimmtes EAG zuzuordnen (Abb. 17)[43] .

Die Weiterleitung des Reizes erfolgt nach A.v.Muralt[44] vermutlich auf verschiedene Weise, u.a. nach dem Frequenzmodulationsprinzip.

Der Rezeptor chiffriert, der Nerv leitet durch Erregung den Reiz zum Gehirn, dessen Zellen wieder entchiffrieren. Der Reiz in Form eines Signals bestimmt nach A.v.Muralt die Verhaltensweise des Tieres. Auch nach M. Jacobson[3] wirken die geringen Duftstoffmengen in Form weniger Moleküle wie Signale.

Nach I. Schwinck[45] wirkt der Sexualduftstoff zuerst als Schlüsselreiz, während die Luftströmung erst eine positive Orientierung zur Duftstoffquelle hin gestattet. Die Tropotaxis dürfte keine Rolle spielen, da auch eine Antenne zur Orientierung genügt[46].

Schon vor Jahrzehnten wurde hin und wieder die Meinung geäußert, daß die Cuticula der Geruchs- und Geschmacksrezeptoren permeable Wände oder feine Poren enthält. Nach der Erfindung des Elektronenmikroskopes begannen systematische Untersuchungen an Geruchs- und Geschmacksrezeptoren bei Wirbeltieren und Arthropoden. Sehr aufschlußreich sind die Arbeiten von A.J. de Lorenzo[47] an Geruchsrezeptoren der Kaninchen. Bekanntlich werden die apicalen Fortsätze dieser Rezeptoren durch Stützzellen stabilisiert (Abb. 18). Die Plasmamembran, die sehr deutlich hervortritt, besteht aus zwei dunklen Linien von 20 Å und einer hellen von etwa 30 Å Dicke. Die Werte entsprechen der "Einheitsmembran"[48] von 70 - 80 Å . Am besten untersucht ist die Ultrastruktur der Sinneszellfortsätze bei Insekten an der Fliege Phormia regina Meigen und der Larve Calliphora. Auf die Morphologie der basiconischen Sensillen ist schon an anderer Stelle eingegangen worden.

In manchen dickwandigen Sensillen der Grashüpfer senden die 4 oder 5 Neuronen ihre Dendriten unverzweigt bis zur Spitze des Haares[49]. In den dünnwandigen Sensillen der Grashüpfer besitzen die Neuronen Dendriten, welche vielfach verzweigt sind (E. Slifer, H.W.Beams und I.Prestage[50]) In der Fliege Phormia regina Meigen nehmen die Dendriten, ob verzweigt oder unverzweigt, nahezu den gesamten Raum des Haares ein[49].

Die Wände zeigen Porenstruktur. Sie sind im allgemeinen von 180 - 350 Öffnungen perforiert (Abb. 19). Unlängst wurden auch von S. Richter[39] am Antennensinnesorgan von Calliphoralarven Perforierungen der Cuticula nachgewiesen. In diese Poren münden 3 - 5 ca. 200 Å breite Kanälchen. Sie sind von dendritischen Fortsätzen der Sinneszelle ausgefüllt (Abb. 20).

Wie kann man sich nach den neuesten Erkenntnissen den Vorgang der Stimulierung vorstellen?

Zunächst sind begrenzt flüchtige Moleküle eine Voraussetzung. Vermutlich handelt es sich bei der Stimulierung um "Einmolekülvorgänge". Die Duftstoffmolekeln, die eine gewisse kinetische und potentielle Energie besitzen, müssen zunächst eine oder viele Poren der Sensillen passieren und direkt mit dem distalen Fortsatz der Sinnesnervenzelle, der nur aus dicht aneinanderliegenden Membranen besteht, in Wechselwirkung treten. Die Membranen bestehen, soweit heute bekannt ist, aus Lipoproteiden. Die Proteine sind außerordentlich befähigt, Fremdstoffe zu adsorbieren. Da die Oberfläche von Proteinen mit vielen aktiven Gruppen versehen ist und sehr energiereiche Zentren aufzuweisen hat, dürften sich bei einer Wechselwirkung mit Duftstoffen außer Adsorptionen und Wasserstoffbrücken sogar echte chemische Bindungen bilden. Vermutlich bewirken die dabei auftretenden Änderungen der Oberflächen- und Bindungsenergien eine Strukturwandlung der Rezeptormembran. Der Erregungsprozeß geht nach J. Segal[51] einher mit einer Denaturierung des Eiweißes, nach A.L.Hodgkin[52] und B. Katz mit einer p_H-Änderung und einem K^+ und Na^+ - Austausch durch die Membran. Die Folge ist eine Depolarisation des Rezeptors. J. Segal führt die Regenerierung auf einen reversiblen Prozeß zurück, dem sehr komplizierte Stoffwechselvorgänge zu Grunde liegen.

2. Sexualduftstoffe

Wie erwähnt, spielen die Sexualduftstoffe in der Insektenwelt eine große Rolle. Obwohl viele Eigenschaften der Sexualduftstoffe bekannt sind, war bisher verhältnismäßig wenig Wissenswertes über die chemische Konstitution dieser Duftstoffe zu erfahren. Da jedes Insekt nur Bruchteile eines µg des Sexualduftstoffes enthält, gestalten sich die Isolierung und Konstitutionsaufklärung sehr schwierig.

2.1 Chemische Konstitution und Isolierung

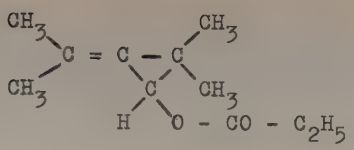
Außer von Schmetterlingen kennt man Sexualduftstoffe bei Honigbienen (Apis mellifera L.)[53], die durch Extraktion mit Äthyläther aus den Mandibeln der Königinnen gewonnen werden können. Desgleichen besitzen Hummelweibchen[54] im Abdomen Drüsen, die einen auf Männchen erregenden Duftstoff sezernieren. Bei dem Europäischen Kornbohrer[55] (Pyrausta nubilalis Hübn.) war lange Zeit die Existenz des Duftstoffes zweifelhaft. Aus Diprion similis[56] (Hartig) wurde über Säulenchromatographie ein Duftstoff angereichert, der in Form von $4 - 10^{-3}$ µg innerhalb von 5 Minuten 500 - 1 000 Männchen anlockte.

Der erste Duftstoff, der isoliert und von A. Butenandt und N.D. Tam[57] als Hexen-(trans-2)-ol-acetat

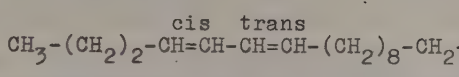
$$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}\overset{\text{trans}}{CH{=}CH}\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$$

aufgeklärt wurde, stammt von der Indischen Wasserwanze Belostoma indica Vit. und scheint als Reizstoff des Männchens auf das Weibchen zu wirken[3].

Von M. Jacobson, M. Beroza[58] und R.T.Yamamoto wurde der Duftstoff der Küchenschabe Periplaneta americana L. isoliert. Es handelt sich um 2,2-Dimethyl-3-isopropyliden-cyclopropyl-propionat:

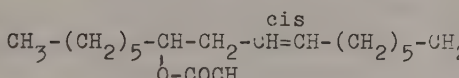


Die bisher rein isolierten und durch Synthese gewonnenen Sexualduftstoffe der Schmetterlinge stammen vom Seidenspinner Bombyx mori L. und Lymantria dispar L. Beim ersteren handelt es sich um einen langkettigen Alkohol folgender Struktur:



Hexadecadien-(10-trans,12-cis)-ol(1).

Ähnlich ist die Struktur des Schwammspinner-Lockstoffes:



(+)-10-Acetoxy-hexadecen-(7.cis)-ol(1).

Der Sexualduftstoff des Seidenspinners wurde von A. Butenandt und seinen Mitarbeitern aus den Duftdrüsen von 500 000 weiblichen Schmetterlingen isoliert, der Sexualduftstoff des Schwammspinners Lymantria dispar L. von M. Jacobson et al.[60] aus der gleichen Anzahl Schwammspinnerhinterleibsdrüsen. Nach S.M. Zayed[14] wurde der Sexualduftstoff des Baumwollspinners Prodenia litura Fab. so weit aufgeklärt, so daß man mit Sicherheit sagen kann, daß es sich ebenfalls um einen Alkohol handelt, der weder gegen Säure noch gegen Alkalien empfindlich ist.

Der Sexualduftstoff der Kleidermotte Tineole biselliella Hum. ist nach L.M.Roth[61] bis 70°C stabil, leicht zu extrahieren und konzentrieren.

Das gleiche gilt für Pectinophora gossypiella (Saunders)[62] und den Tabakhornwurm Protoparce sexta (Johannson)[63], deren Duftstoffe sich mit Äther oder Methylenchlorid ausziehen lassen.

2.2 Beständigkeit

Anhand der aufgezählten Beispiele der Sexualduftstoffe fällt sofort der ungesättigte Charakter gewisser Bindungen auf. Vorherrschend sind olefinische Doppelbindungen mit cis-trans-Isomerie. Von allen ungesättigten Verbindungen mit Doppelbindungen ist bekannt, daß sie nur begrenzt beständig sind. Je mehr olefinische Doppelbindungen in einer Verbindung sind, um so empfindlicher ist der Stoff gegenüber Oxydationsmitteln. Für die Oxydation der Sexualduftstoffe in der Natur ist der Sauerstoff der Luft verantwortlich. Direktes Sonnenlicht erhöht die Wirkung dieses Prozesses. Die Oxydation entspricht dem Autoxydationsprozess trocknender Öle und Fettsäuren[59,64]. Hinzu kommt eine radikalische Polymerisation, die die Beständigkeit der Verbindungen stark beeinträchtigt. Wichtig sind immer die Bedingungen, unter denen diese Duftstoffe aufbewahrt werden. So wurde ein synthetischer Duftstoff vom Typ des Bombykols, das Heptadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1) nach R. Riemschneider und G. Kasang[65] 2 Jahre lang luftdicht abgeschlossen und lichtgeschützt aufbewahrt. Die Wirksamkeit entsprach nach wie vor dem gleichen Wert, das IR-Spektrum zeigte keine Unterschiede, nur die Extinktion im UV-Spektrum war etwas gesunken. Vergleichsweise sei hierzu bemerkt, daß nach Untersuchungen von A. Butenandt[66] die Wirksamkeiten von cis,cis- und trans, trans-Hexadecadien-(10,12)-ol-(1) vor und nach der Veresterung recht unterschiedlich waren:

	vor Veresterung:	nach Verseifung:
cis,cis-	10^{-2} µg/ml	1 µg/ml
trans,trans-	1 µg/ml	100 µg/ml .

Ein besonders erwähnenswertes Beispiel für die große Beständigkeit eines Sexualduftstoffes hat K.Görnitz[15] geliefert. Eingetrocknetes Material von Sexualduftdrüsen der weiblichen Schwammspinner Lymantria dispar L. erwies sich noch nach 4 Jahren wirksam, als es in Benzol aufgelöst und getestet wurde. Aus der chemischen Konstitution dieses Duftstoffes ist zu ersehen, daß es sich um einen relativ stabilen Stoff handelt. Auch Isomerisierungsversuche an dem homologen (+)-12-Acetoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) mit üblichen chemischen Methoden sind nur zum Teil erfolgreich gewesen[68].

Der Sexualduftstoff des Baumwollspinners Prodenia litura Fab. scheint nach B.Flaschenträger[69] und S.M.Zayed[14] ebenfalls ein relativ stabiler Alkohol zu sein, der wie Gyptol gegen verdünnte Lauge und verdünnte Schwefelsäure beständig ist. Der Sexualduftstoff von Lymantria monacha L. ist nach H.v.Zehmen[70] in Alkohol, Benzol, Äther, Aceton und Chloroform löslich. Nach E.M.Hering[71] gelang es mit Extrakten von Lymantria monacha L., die über ein Jahr in einer braunen Flasche aufbewahrt wurden, Männchen anzulocken. Obwohl R.Barth[12] behauptete, daß bei Zimmertemperatur der Sexualduftstoff von Plodia interpunctella nur einige Minuten lang beständig sei, konnte I.Schwinck[72] beweisen, daß noch nach 2 Tagen in einem geschlossenen Gefäß deutliche Attraktivität auf Männchen vorliegt.

Über die Beständigkeit des Sexualduftstoffes von Kleidermotten (Clothes moth) der Gattung Tineola biselliella Hum. wurde schon berichtet[61].

2.3 Wirksamkeit

Die Wirksamkeit der Sexualduftstoffe wurde bisher nach 2 Methoden bestimmt. Einmal nach dem üblichen Verhaltenstest, ein anderes Mal mit Hilfe der Elektrophysiologie.

Im Verhaltenstest, der bei Bombyx mori L. mit der Glasstab-Methode in unbewegter Luft und bei Lymantria dispar L. mit der Filtrierpapier-Methode im Luftstrom durchgeführt wurde, konnten gleiche Wirksamkeiten beim Bombykol und Gyptol festgestellt werden (A.Butenandt[66] und M.Jacobson[3]). Die Grenzkonzentrationen liegen bei 10^{-12} µg/ml Lösungsmittel bzw. 10^{-12} µg auf Filtrierpapier. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß D.Schneider und B.C.Block[43] sowohl für den Verhaltenstest als auch für den elektrophysiologischen Test z.T. etwas niedrigere Werte erhalten haben.
Für Bombykol bekamen sie folgendes Ergebnis:

Verhaltenstest: 10^{-13} µg
Elektrophys.T.: 10^{-10} µg und 10^{-8} µg/ml.

Für Gyptol fanden sie im:

Verhaltenstest: 10^{-5} µg
Elektrophys.T.: 10^{-2} µg.

Für diese Differenzen in den Grenzkonzentrationen gibt es mehrere Erklärungen. Es ist wahrscheinlich, daß die Reizschwellen der verschiedenen Arten unterschiedlich groß sind. Ebenso können die Ursachen zu suchen sein: in der Entwicklung des männlichen Testtieres, in der Duftstofflösung und der Methode selbst. Was den Reifegrad und äußere Bedingungen anbelangt, so ist schon näher darauf eingegangen worden (Seite 5). Die Duftstofflösung unterliegt vermutlich unterschiedlichen Einflüssen. Einmal handelt es sich bei dem Duftstoff um eine ungesättigte Verbindung, die verhältnismäßig leicht oxydabel ist. Anderseits besteht eine gewisse Möglichkeit der Isomerisierung, die die Wirksamkeit unter Umständen stark reduziert.

Von primärer Bedeutung ist natürlich die Methode selbst. Ob man einen Glasstab oder Filtrierpapier verwendet, bleibt sich im Prinzip gleich. Die auftretenden Unterschiede dürften sich nur in einigen wenigen Zehnerpotenzen bewegen.

Viel wichtiger ist, ob beim Verhaltenstest in stehender oder bewegter Luft gearbeitet wird. Wie die Untersuchungen mittels der elektrophysiologischen Methode ergeben, liegen die Meßwerte weit unter denen, die bei dem Verhaltenstest gemessen werden[43]. Dazu ist zu sagen, daß diese Methode, die sich nur auf die Messung von Aktionspotentialen gründet, längst nicht so empfindlich ist wie der Verhaltenstest. Die Untersuchungen von D. Schneider[43] zeigen, daß bei höheren Duftkonzentrationen die elektrophysiologische Methode jedoch ausgezeichnete Werte liefert. So wurden für Gyptolkonzentrationen eines Insekts $5 \cdot 10^{-2}$ µg errechnet und in einer Vergleichsmessung tatsächlich diese Werte ermittelt.

Heute kann mit gutem Grund angenommen werden, daß die Geruchsrezeptoren der Insekten ebenso empfindlich sind wie die Photorezeptoren der Menschen. Während vom Menschen noch einige Lichtquanten wahrnehmbar sind, kann unter günstigen Bedingungen ein Insekt wenige Sexualduftstoffmoleküle "riechen".

2.4 Artspezifität

Artfremde Schmetterlingsweibchen finden nach B. Götz[10] bei den Männchen keine Beachtung, solange sich artgleiche Weibchen in der Nähe befinden. Dieser Satz umreißt mit wenigen Worten die Situation. Wie sehen die Verhältnisse aus, wenn sich nur artfremde Tiere gegenüberstehen? Nach E.M.Hering[71] wurden in der Natur weit mehr Kopulationsversuche zwischen artfremden Geschlechtern beobachtet, als man zunächst vermuten sollte. Vielfach war aber die Ursache die, daß die artfremden Weibchen direkt mit arteigenem Duftstoff in Berührung kamen und so auf die Männchen attraktiv wirkten. In diesem Zusammenhang wurden auch Kopulationen der Männchen untereinander beobachtet. Nach R. Barth[12] ist bei den Pyraliden keine strenge Spezialisierung der Sexualduftstoffe verwirklicht.

Nach H. Federley[73] sind die Sexualduftstoffe mehrerer Sphingiden nicht streng artspezifisch. So paaren sich: Männchen von Pergesa elpenor L., Deilephila galli Rott. und Deilephila emphorbiae L. mit Weibchen von Pergesa porsellus L. . Gleiches gilt für Sphinx ligustri L. und Smerinthus ocellata L. .

Nach K. Görnitz[15] wurden in Versuchen mit dem Duftstoff des weiblichen Schwammspinners männliche Tiere von Lymantria monacha angelockt. Umgekehrt gelang es nur wenige Tiere von Schwammspinnern mit dem Duftstoff der Nonne zu fangen. Nach I. Schwinck ist die Wirkung des Lockstoffes von Nonne auf Schwammspinner genau so groß. Nach D. Schneider[27] gilt die Artspezifität nur für die gleiche Familie oder Unterfamilie, wie er im Falle der Sarturniden zu beweisen versuchte. Während Schwammspinnermännchen im Verhaltenstest gegenüber Bombyx mori L.-Weibchen völlig indifferent sind, zeigen Bombyx mori L.-Männchen eine schwache aber deutliche Reaktion auf Schwammspinnerweibchen. Ebenso konnten Bombyx mori L.-Männchen mit dem Sexualduftstoff einiger Sarturniden gereizt werden, umgekehrt werden jedoch nicht die Männchen dieser Familie mit dem Duftstoff des Seidenspinners Bombyx mori L. angelockt.

2.5. Strukturspezifität

Von weit größerem Interesse für den Chemiker ist die Strukturspezifität der Sexualduftstoffe. Voraussetzung für eine Wirksamkeit ist die Existenz bestimmter funktioneller Gruppen - für alle bisher bekannten Sexualduftstoffe der Schmetterlinge sind dies primäre Alkoholgruppen. Werden letztere irgendwie chemisch verändert, z.B. acyliert, geht der attraktive Faktor vollständig verloren. Die Kettenlänge spielt nur eine sekundäre Rolle, wie an verschiedenen Beispielen später erläutert werden soll.

Neben der primären Hydroxylgruppe kommt auch den Doppelbindungen besondere Bedeutung zu. Schon die Änderung der cis-Konfiguration in trans-Konfiguration kann einen erheblichen Einfluß auf die Wirksamkeit des Sexualduftstoffes haben.

In den folgenden Kapiteln soll näher auf die Strukturspezifität der natürlichen und synthetischen Sexualduftstoffe eingegangen werden.

2.51 Bombykol und sexualduftstoffartige Verbindungen des Seidenspinners

Bombykol ist das Hexadecadien-(10-trans,12-cis)-ol-(1), ein geradkettiger, primärer Alkohol mit 2 Doppelbindungen in cis- und trans-Stellung:

$$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}\overset{\text{cis}}{CH=CH}\text{-}\overset{\text{trans}}{CH=CH}\text{-}(CH_2)_8\text{-}CH_2OH$$

Aus der Röntgenstrukturanalyse der Paraffine ist bekannt, daß die Moleküle gestreckt und die einzelnen C-Atome zickzackförmig angeordnet sind. Durch die cis-trans-Isomerie der Doppelbindungen sind die Molekeln zwar nicht mehr linear, die gestreckte Form bleibt aber weitgehend erhalten. Mit Stuart-Kalotten läßt sich folgendes Modell konstruieren (Abb. 21).

R.H.Wright[32] zieht sogar eine Wasserstoffbrücke von der Mitte der Doppelbindungen zur Alkohol-Gruppe in Erwägung, wobei sich wenigstens 3 Methylengruppen zwischen Hydroxylgruppe und Doppelbindungen befinden sollen. Damit käme eine Bindung zustande, die im Zusammenhang mit diesem Sexualduftstoff noch nicht weiter diskutiert worden ist.

Die Struktur des Bombykols wurde mittels analytischer Verfahren[75] weitgehend aufgeklärt und die Konfiguration durch Synthese bestätigt. Durch die Anwendung der Gaschromatographie haben F.Anders und E.Bayer[76] aus den Sexualduftdrüsen des weiblichen Seidenspinners 3 wirksame Fraktionen erhalten. Die 2.Fraktion ist die aktivste und scheint mit dem Bombykol identisch zu sein.

Bereits 1956 hat K.Makino[77] aus den Duftdrüsen einen hochwirksamen Stoff isoliert, den er Bombixin nannte. Daß außer diesen Verbindungen noch andere attraktiv auf männliche Seidenspinner wirken, geht schon aus der Tatsache hervor, daß das von A. Heusner[57] durch Extraktion und Hydrierung aus den Maulbeerblättern gewonnene Hexen-(2)-ol-(1) eine L.E. von 4 mg/ml Petroläther aufweist. Auch die 4 geometrischen Isomeren des Hexadien-(2,4)-ol-(1)[78] zeigen eine L.E. von 100 µg/ml. Versuche mit Octatrien-(2,4,6)-ol-(1) ergaben eine Wirksamkeit von 1 µg/ml[78]. Auch Cycloheptanon und andere Cycloketone wirken erregend auf Bombyx mori L. . In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß nach D. Schneider[28] letztere Verbindungen sowohl bei Männchen als auch bei Weibchen Aktionspotentiale auslösen. Vermutlich kommt diesen Duftstoffen eine andere, als die bisher angenommene Funktion zu. Auch von R. Riemschneider, G. Kasang und C. Böhme[79] sind Tests mit cis,cis- und trans,trans-Octadien-(3,5)-ol-(1) an Seidenspinnern durchgeführt worden. Auf das cis,cis-Isomere reagierten die Weibchen positiv.

Andere ungesättigte Alkohole, von denen einwandfrei sexualduftstoffartiger Charakter bekannt ist, sind nach A. Butenandt[74]:

Tetradecadien-(6,8)-ol-(1) Tetradecadien-(5,7)-ol-(1)
Pentadecadien-(6,8)-ol-(1) Pentadecadien-(10,12)-ol-(1)
Hexadecadien-(9,11)-ol-(1) Hexadecadien-(11,13)-ol-(1)

Leider ist nicht veröffentlicht worden, welche L.E. den geometrischen Isomeren dieser Verbindungen zukommen. Auch das von R. Riemschneider und G. Kasang[65] synthetisierte Heptadecadien-(10,12)-ol-(1) wirkt sexualduftstoffartig. Die Wirksamkeiten von cis,cis- und trans,trans-Heptadecadien-(10,12)-ol-(1) stimmen etwa mit denen der entsprechenden geometrischen Isomeren des Hexadecadien-(10,12)-ol-(1) überein (Abb. 22 - 23).

	Lockstoff-Einheiten	
Hexadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)	1	µg/ml
Hexadecadien-(10-cis,12-trans)-ol-(1)	10^{-3}	µg/ml
Hexadecadien-(10-trans,12-cis)-ol-(1)	10^{-12}	µg/ml
Hexadecadien-(10-trans,12-trans)-ol-(1)	10	µg/ml
Heptadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)	1	µg/ml
Heptadecadien-(10-trans,12-trans)-ol-(1)	10	µg/ml

Hierzu ist zu bemerken, daß sehr wesentlich ist, auf welchem Wege und mit welchen Reinigungsmethoden diese Verbindungen erhalten wurden. Der Reinheitsgrad spielt eine bedeutend größere Rolle, als ursprünglich angenommen wurde. Im allgemeinen lassen sich die Wirksamkeiten der Sexualduftstoffe nicht durch Fremdstoffe überlagern. Erstaunlicherweise scheint die Attraktivität des Bombykols sehr stark vom Grad der Verunreinigungen durch Stereo-Isomere abzuhängen. So kann in einem Isomerengemisch, das aus gleichen Teilen verschiedener Stereo-Isomeren besteht, nach A. Butenandt[66] die Wirksamkeit des Bombykols um 7 Zehnerpotenzen herabgesetzt werden. Die optischen Isomeren beeinflussen sich im Unterschied zu den geometrischen so gut wie gar nicht. Es spielt keine Rolle (siehe Gyptol), ob die Isomeren in D- oder L-Form oder als Racemat vorliegen.

Nach E. Truscheit[80] sind auch 12-Acyloxy-hexadecen-(10)-ole-(1) sexualduftstoffartige Verbindungen, die in geringer Menge auf Schmetterlinge wie z.B. Bombyx mori L. anlockend wirken. Möglicherweise ist die Ursache für die Wirksamkeit gegenüber Bombyx mori L. in Verunreinigungen zu suchen.

Wie noch aus dem biologischen Versuchsteil dieser Arbeit hervorgehen wird, konnten an anderen primären Alkoholen mit einer und 3 Doppelbindungen, mit und ohne Konjugation, keine Wirksamkeiten festgestellt werden.

Alkohole mit 2 Doppelbindungen ohne Konjugation sind ebenfalls inaktiv. Das gleiche gilt für Dien-ole mit konjugierten Doppelbindungen und für gesättigte Alkohole. Nach R.Riemschneider und G. Kasang[65] existiert ein breites Spektrum ungesättigter Fettalkohole mit Doppelbindungscharakter, die auf Bombyx mori L. attraktiv wirken. Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine Aktivität der Sexualduftstoffe des Seidenspinners Bombyx mori L. auf primäre, geradkettige Alkohole mit etwa 14 - 18 Kohlenstoffatomen und 2 konjugierten Doppelbindungen, die wenigstens durch 3 Methylengruppen von Methyl- und Hydroxylgruppen getrennt sind, zurückzuführen ist. Das steht in Übereinstimmung mit Befunden von A. Butenandt[74].

2.52 Gyptol und sexualduftstoffartige Verbindungen des Schwammspinners Lymantria dispar L.

Das Gyptol ist seiner Struktur nach ein (+)-10-Acetoxy-hexadecen-(7-cis)-ol-(1). In seiner gestreckten Struktur ist es dem Bombykol in vieler Hinsicht ähnlich (Abb. 24). Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß diese Verbindung eine zweite funktionelle Gruppe enthält, die zur Wasserstoffbrückenbindung außerordentlich befähigt ist. R.H.Wright[32] hat erstmals die Vermutung geäußert, daß eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung von der Hydroxyl- zur Carbonyl-Gruppe vorliegt (Abb. 25). Das homologe (+)-12-Acetoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1), genannt "Gyplure", besitzt ungefähr die gleiche Wirksamkeit. Es sind in letzter Zeit weitere Verbindungen vom gleichen Typus synthetisiert worden. Das (+)-14-Acetoxy-eicosen-(11-cis)-ol-(1)[68] zeigt im Labortest eine vergleichsweise geringe Attraktivität von nur 10^{-2} µg/ml. Die optischen D- und L-Isomeren des Gyptols unterscheiden sich in ihrer L.E. überhaupt nicht voneinander[81]. Das Racemat verhält sich hinsichtlich der biologischen Aktivität wie die optischen Antipoden.

Ein Überlagerungseffekt der Wirksamkeiten der geometrischen Isomeren wie beim Bombykol ist bei den optischen Isomeren nicht festgestellt worden. Die trans-Konfiguration des "Gyplure" ist im Verhältnis zur cis-Konfiguration so gut wie inaktiv (L.E. 10^4 µg/ml). Einer kurzen Übersicht von M. Jacobson[3] sind die wichtigsten Daten der Lockstoffeinheiten zu entnehmen:

$$CH_3-(CH_2)_5-\underset{\underset{O-CO-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH=CH-((CH_2)_n-CH_2OH$$

I a n = 5
I b n = 7
I c n = 9

Verbindung	Labor -Test (L.E.)	Field-Test (L.E.)
D-I a (nat)	10^{-12} µg	10^{-7} µg
L-I a	10^{-12} µg	10^{-6} µg
D-I b (Gyplure)	10^{-12} µg	10^{-5} µg
D-trans-Gyplure	10^{4} µg	$2{,}5 \cdot 10^{5}$ µg
D-I c	10^{-2} µg	10 µg

Die stärkste Attraktivität dürfte bei primären Alkoholen mit einer C-Zahl von 14 - 18 zu erwarten sein. Strukturell unterscheidet sich das Gyptol-Molekül von dem Bombykol-Molekül dadurch, daß es zusätzlich ein Essigsäuremolekül enthält - das an die eine Doppelbindung angelagert zu denken ist[82]. Ersetzt man die Acetoxygruppe im Gyplure durch eine Propoxy- oder Butoxygruppe, wird die Verbindung inaktiv. Inwieweit man die Acetoxy-Gruppe gegen andere funktionelle Gruppen auswechseln kann, ohne daß die Attraktivität verloren geht, ist noch ungeklärt. Wahrscheinlich kann man durch verschiedene Acylierungen zu Verbindungen gelangen, die auch auf andere Schmetterlingsarten wie Sexualduftstoffe wirken. Ungesättigte Alkohole gleichen Typs mit 1 oder 2 Doppelbindungen werden noch an anderer Stelle diskutiert.

II. Zur Synthese bombykol- und gyptolartiger Duftstoffe

Im Mittelpunkt der Arbeit steht die Synthese höherer, ungesättigter Alkohole, die die Eigenschaften des Bombykols und des Gyptols in sich vereinigen. Es sollen hier die cis,cis- und trans,trans-Isomeren von

15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol-(1)
13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1)
12-Acetoxy-pentadecadien-(8,10)-ol-(1)

synthetisiert und ihre IR- und UV-Spektren diskutiert werden. Von besonderem Interesse ist das Verhalten der sekundären Alkoholgruppe in α- oder β- Stellung zu konjugierten Doppelbindungen.

Da die optische Aktivität auf die biologische Wirksamkeit ohne Einfluß ist, wird bei der Synthese der Zwischenprodukte auf eine Racematspaltung verzichtet. Bei allen Fettalkoholen handelt es sich also stets um die DL-Form.

Ferner werden nach einer Methode von M.Jacobson et al. aus Ricinolsäure Fettalkohole des Typs 12-Acyloxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) dargestellt. Von diesen einfach ungesättigten Fettalkoholen werden IR-Spektren angefertigt und diskutiert.

Außer den genannten Fettalkoholen sollen noch andere mit ein, zwei und drei isolierten oder konjugierten Doppelbindungen getestet werden. Aus käuflichen Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und α- Elaeostearinsäure lassen sich durch Hydrierung mit $LiAlH_4$ solche Fettalkohole leicht gewinnen.

1. Synthese von Stereo-Isomeren des
15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol(1)

Die Ausgangsverbindung für die Synthese des cis,cis- und trans,trans-I-Isomeren

$$CH_3-(CH_2)_3-\underset{\underset{O-COCH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_9-OH$$

I

ist die 15-Hydroxy-nonadecadiin-(10,12)-säure (II), die aus 1-Brom-octin-(1)-ol(4) (III) und Undecin-(10)-säure[83] (IV) nach der Kupplungsmethode von W.Chodkiewicz und P.Cadiot[84] zugänglich ist:

$$CH_3-(CH_2)_3-CHOH-CH_2-C\equiv CBr + HC\equiv C-(CH_2)_8-COOH$$

III IV

$$\downarrow (CuCl)$$

$$CH_3-(CH_2)_3-CHOH-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_8-COOH.$$

II

III wird über Octin(1)-ol(4)[85] (V) aus n-Valeraldehyd und Propargylbromid nach Reformatsky gewonnen:

$$CH_3-(CH_2)_3-CHO + Zn + Br-CH_2-C\equiv CH$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-(CH_2)_3-CHOH-CH_2-C\equiv CH \qquad V$$

$$\downarrow NaOBr$$

$$CH_3-(CH_2)_3-CHOH-CH_2-C\equiv C-Br \qquad III$$

Zur Undecin-(10)-säure (IV) gelangt man aus der Undecen-(10)-säure über 10,11-Dibrom-undecansäure:

$$CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH$$

$$\downarrow Br_2$$

$$BrCH_2-CHBr-(CH_2)_8-COOH$$

$$\downarrow KOH$$

$$HC\equiv C-(CH_2)_8-COOH \qquad IV$$

Die Darstellung von V bereitet manchmal Schwierigkeiten. Normalerweise liegen die Ausbeuten bei 55 %. Es kommt jedoch vor, daß während der Aufarbeitung der größte Teil von V polymerisiert. Die Ursache ist wahrscheinlich in Verunreinigungen zu suchen. Einmal destilliertes V ist sehr viel stabiler als das mit Nebenprodukten verunreinigte V.

Die Bromierung von V mit NaOBr in stark alkalischer Lösung führt zu einer Ausbeute von etwa 60 %. Das als Vorlauf erhaltene Produkt ist noch nicht näher untersucht worden. Eine Überbromierung von 1-Brom-octin-(1)-ol(4) (III) ist festzustellen, wenn statt des 10%igen Überschusses von NaOBr ein mehrfacher angewendet wird. Die so erhaltene Bromverbindung ist leicht zersetzlich und kuppelt nicht mit Acetylenen.

III ist sehr beständig und läßt sich monatelang aufbewahren. Im IR-Spektrum wird die bei 3300 cm^{-1} zu erwartende CH-Valenzschwingung des Acetylens durch die bei 3350 cm^{-1} auftretende OH-Valenzschwingung überdeckt. Dadurch ist bei III nicht zu entscheiden, inwieweit es noch von V verunreinigt ist.

Die schwache Bande bei 2210 cm^{-1} ist charakteristisch für ein weitgehend symmetrisches, disubstituiertes Acetylen (Abb. 26). Die breite Bande im langwelligen Bereich bei 730 cm^{-1} entspricht der $-(CH_2)_{n>4}$-Rocking-Schwingung langkettiger Verbindungen. Die bei 1125 cm^{-1} befindliche mittelstarke Bande scheint die in diesem Bereich zu erwartende OH-Deformationsschwingung sekundärer Alkohole zu sein.

Die Synthese von Undecin-(10)-säure (IV) gestaltet sich verhältnismäßig einfach. Handelsübliche Undecylensäure wird bromiert und die als fester Rückstand anfallende rohe 10,11-Dibrom-undecansäure sofort mit KOH bei 160° C zu Undecin-(10)-säure umgesetzt. Die Ausbeute, bezogen auf Undecylensäure, liegt bei 32 % der Theorie.

Die Acetylenkupplung von III und IV wird nach einer allgemeinen Methode von W. Chodkiewicz mit Äthylamin und Cu(I)Cl in Methanol durchgeführt. IV wird zunächst in das Na-Salz überführt, um seine Löslichkeit im wässrigen Methanol zu erhöhen. Die Ausbeute liegt bei 60 %, sie läßt sich unter Umständen erhöhen. Die nicht umgesetzte Undecinsäure läßt sich vollständig von II durch Destillation im Vakuum abtrennen. II ist bis zu 200° C unzersetzt zu destillieren, bei höherer Temperatur tritt teilweise Polymerisation ein. Nach der Analyse ist II als rein zu betrachten. Das IR-Spektrum beweist das Vorhandensein einer OH-Valenzschwingung (3250 cm^{-1}) einer Hydroxyl-Gruppe. Die bei 1120 cm^{-1} auftretende Bande deutet auf eine OH-Deformationsschwingung sekundärer Hydroxyl-Gruppen hin (Abb.27). Die CO-Valenzschwingung bei 1700 cm^{-1} und die OH-Valenzschwingung bei 2600 cm^{-1} lassen auf eine dimerisierte Fettsäure schließen. Der ungesättigte Charakter wird durch eine schwache $-C\equiv C-$-Bande (2220 cm^{-1}) annähernd symmetrischer Acetylene wiedergegeben.

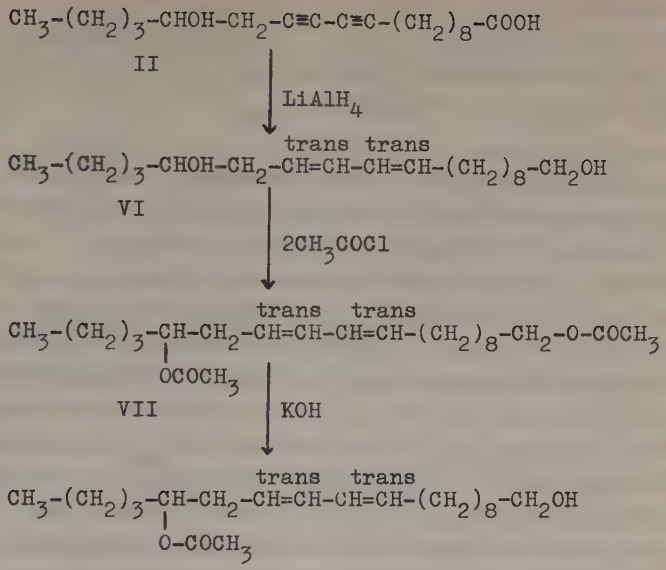
Die bei 1920 cm^{-1} befindliche Valenzschwingung spricht für -C=C=C- Doppelbindungen. Die-$(CH_2)_{n>4}$- Rocking-Schwingung bei 725 cm^{-1} ergänzt das Bild einer langkettigen, ungesättigten Hydroxy-säure.

Die Spektren der 15-Hydroxy-nonadecadiin(10, 12)säure werden diskutiert, weil II das Ausgangsprodukt sowohl für die Synthese von 15-Acetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans)-ol(1) (trans, trans-I) als auch das für die von 15-Acetoxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-ol(1) (cis,cis-I) ist.

Wie aus den bisherigen Ausführungen folgt, scheint II genügend rein zu sein, um mit ihr bestimmte stereochemische Umsetzungen vornehmen zu können. Speziell bei der katalytischen Hydrierung treten immer dann Schwierigkeiten auf, wenn die Substanz durch Halogenverbindungen verunreinigt ist. Obwohl das störende 1-Brom-octin(1)-ol(4) (III) bereits bei der Reinigung durch fraktionierte Destillation im Vorlauf übergeht, besteht doch bei höherer Temperatur die Gefahr der HBr-Abspaltung und eine Reaktion mit II. Um auch die letzten Spuren organischer Halogenverbindungen zu beseitigen, wird II mit Aktivkohle und danach mit Lindlars Katalysator[86] ausgeschüttelt.

1.1 15-Acetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans)-ol(1) (trans,trans-I)

Durch Hydrierung von II mit $LiAlH_4$ gewinnt man zunächst das Nonadecadien-(10-trans,12-trans)-diol (1,15). Bei dieser Art der Hydrierung werden Doppelbindungen und Alkoholgruppen auf elegantem Wege zugleich erhalten. Das Dien-diol (VI) läßt sich sehr gut zu 1,15-Diacetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans) (VII) acetylieren. Letztere Verbindung wird mit KOH partiell zu 15-Acetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans)-ol(1) (trans,trans-I) verseift:



trans,trans - I

Bemerkenswert ist die größere Stabilität der sekundären Acetoxy-Gruppe gegenüber Alkalien. Die IR-Spektren deuten nur auf eine Verseifung der primären $-O-COCH_3$ Gruppe. An anderer Stelle soll auf dieses Problem näher eingegangen werden.

Die Umsetzung der Carboxyl-Gruppe von II mit $LiAlH_4$ erfolgt bereits bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Stunden, die Hydrierung der Acetylen-Bindungen zu Doppelbindungen beansprucht mehr Zeit, sie wird am besten in siedendem Äther durchgeführt. Die IR- und UV-Spektren geben keinen Hinweis auf Acetylen. Die C-O-Bande von II bei 1700 cm^{-1} fehlt vollständig bei VI, um so ausgeprägter ist die OH-Valenzschwingung bei 3300 cm^{-1}, ein Zeichen, daß die Carboxylgruppe vollständig in eine primäre Alkoholgruppe umgewandelt ist.

Die=CH-Wagging-Schwingung des Vinylwasserstoffs bei 955 cm^{-1} beweist die trans, trans-Konfiguration der konjugierten Doppelbindungen (Abb. 28). Das wird bestätigt durch das UV-Spektrum λ_{max} = 227,8 mμ.

Die Acetylierung von VI verläuft glatt und ohne Nebenreaktionen. Das IR-Spektrum beweist, daß die Acetylierung annähernd quantitativ erfolgt (Abb. 29). Die außerordentlich schwache Bande bei 3450 cm^{-1} deutet auf eine nur sehr geringe Verunreinigung durch nicht umgesetzten Alkohol. Die CO-Valenzschwingungen bei 1710 cm^{-1} für Ester und die bei 1230 cm^{-1} für Acetat ergänzen das Bild einer Diacetoxy-Verbindung. Wie bei VI findet man auch hier die -CH=Wagging-Schwingung für Vinylwasserstoff bei 955 cm^{-1}. Für λ_{max} bei 227,2mμ im UV-Spektrum VII entdeckt man im Vergleich zu VI eine Verschiebung zum kurzwelligeren Bereich. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß mehrmalige Destillation von VII gleichzeitig eine Abtrennung eventuell vorkommender Isomeren bewirkt.

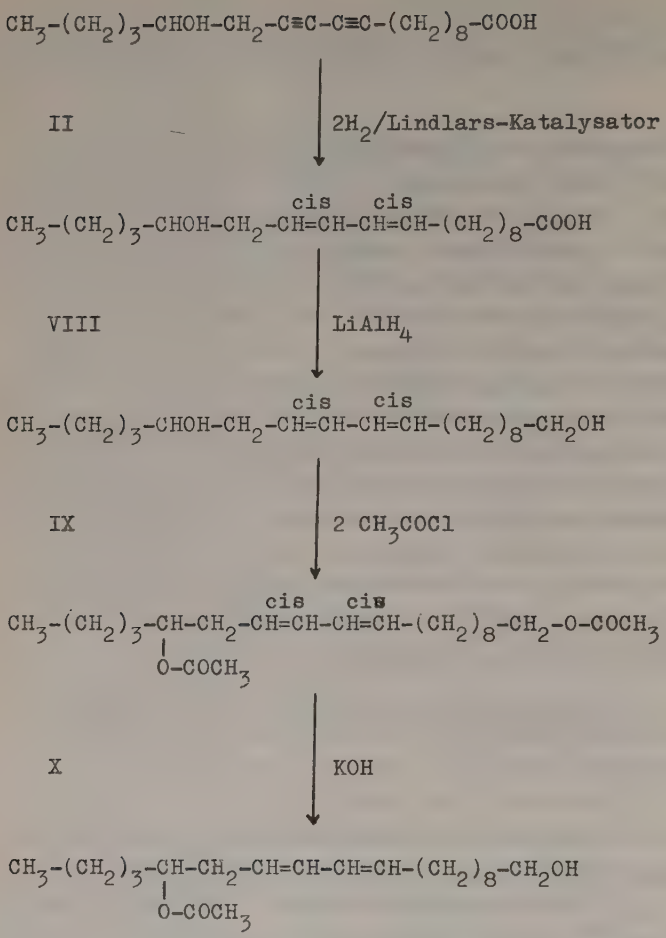
Wie bereits angedeutet, ist von besonderer Bedeutung für diese Synthese das Verhalten der Ester sekundärer und primärer Alkohole gegenüber verdünnten Alkalien. Eine allgemeine Regel besagt, daß die Ester sekundärer Alkohole sehr viel schwerer als die primärer verseift werden. Auch nach Untersuchungen von M. Jacobson[60,68] werden Fettalkohole mit sekundärer Acetoxy-Gruppe und einer Doppelbindung (Gyptol) nur sehr schwer durch Alkalien angegriffen. Analoge Diacetate werden bei Anwendung der üblichen Verseifungsmethoden nur an der primären Gruppe aufgespalten. Das gleiche sollte man auch für analoge Fettalkohole mit zwei Doppelbindungen erwarten.

Aus der C-H-Analyse folgt, daß in summa die Hälfte der Acetoxy-Gruppen verseift wird (Ber. C 74,51 H 11,31
Gef. C 74,48 H 11,39).

Das IR-Spektrum von trans,trans-I bestätigt diese Annahme durch die breite Bande der OH-Valenzschwingung bei 3300 cm^{-1}. Die CO-Valenzschwingungen bei 1725 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} sind ebenfalls vorhanden, während die sekundäre OH-Deformationsschwingung bei 1120 cm^{-1} fehlt[87]. Dagegen tritt die OH-Deformationsschwingung primärer Alkohole um so deutlicher hervor (1050 cm^{-1}). Diese Schwingung ist im IR-Spektrum von VII nicht zu erkennen, weil sie von der starken CO-Valenzschwingung bei 1020 cm^{-1} völlig überdeckt wird (Abb. 30). Die trans,trans-Konfiguration ist auch hier durch die =CH-Schwingung bei 755 cm^{-1} gesichert. Das UV-Spektrum bestätigt diesen Befund durch das Maximum bei 227,4 mμ. Allerdings erkennt man auch eine kleine Schulter, die auf geringe Verunreinigung durch cis,trans-Isomere oder auf eine charakteristische Schwingung, die dieser Substanz eigen ist, zurückgeführt werden kann.

1.2 15-Acetoxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)
(cis,cis - I)

Wie bereits erwähnt wurde, läßt sich II bei Berücksichtigung des Reinheitsgrades mittels Lindlars Katalysator zur 15-Hydroxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-säure hydrieren[87]. Letztere wird mit Lithiumaluminiumhydrid zum analogen Alkohol, dem Nonadecadien-(10-cis,12-cis)-diol-(1,15) (IX) , umgesetzt. Die Acetylierung und partielle Verseifung erfolgen wie bei der Synthese von trans,trans-I:


CH3-(CH2)3-CHOH-CH2-C≡C-C≡C-(CH2)8-COOH
II
2H2/Lindlars-Katalysator
cis cis
CH3-(CH2)3-CHOH-CH2-CH=CH-CH=CH-(CH2)8-COOH
VIII
LiAlH4
cis cis
CH3-(CH2)3-CHOH-CH2-CH=CH-CH=CH-(CH2)8-CH2OH
IX
2 CH3COCl
cis cis
CH3-(CH2)3-CH-CH2-CH=CH-CH=CH-(CH2)8-CH2-O-COCH3
O-COCH3
X
KOH
CH3-(CH2)3-CH-CH2-CH=CH-CH=CH-(CH2)8-CH2OH
O-COCH3

cis,cis - I

Die partielle Hydrierung von II mit Lindlars Katalysator wird ohne Zusatz von Chinolin durchgeführt, da bei Verwendung dieser Base sich die Hydrierungsgeschwindigkeit erheblich vermindert. Das IR-Spektrum von VIII gibt wenig Auskunft über die Hydrierung. Eine -C≡C-Valenzschwingung ist nicht zu identifizieren. Das Spektrum stimmt mit dem von II bis auf eine ganz schwache Bande bei 970 cm^{-1} überein. Möglicherweise ist letztere auf Spuren von cis,trans-Isomeren zurückzuführen, die bei der Destillation von VIII entstehen (Abb. 31). Das UV-Spektrum bestätigt diesen Verdacht, da außer λ_{max} = 234,3 mμ eine ausgeprägte Schulter bei 229,2 mμ auftritt.

Die Hydrierung der Säure VIII zum Alkohol IX verläuft ohne Schwierigkeiten. Das IR-Spektrum von IX unterscheidet sich von dem des analogen trans,trans-Isomeren nur durch das Fehlen der =CH-Waggingschwingung bei 955 cm^{-1} (Abb. 32). Das UV-Spektrum mit einer λ_{max} = 234 mμ bestätigt die cis,cis-Konfiguration.

Da für die weiteren Stufen nur wenig Substanz zur Verfügung steht, wird darauf verzichtet, X einer mehrmaligen fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Das durch einmalige Destillation gereinigte Produkt wird sofort partiell verseift, ohne daß vorher Analysen und Spektren angefertigt wurden. Die wertvolle Endstufe (cis,cis - I) wird durch mehrfache fraktionierte Halbmikrodestillation weitgehend von Verunreinigungen befreit. Das IR-Spektrum von cis,cis- I (Abb. 33) zeigt im Vergleich mit dem von trans,trans - I nur geringe Abweichungen. Der einzige wesentliche Unterschied besteht im Fehlen der =CH-Waggingschwingung bei 955 cm^{-1}.

Das IR-Spektrum von trans,trans-I ist schon so eingehend diskutiert worden, daß es an dieser Stelle überflüssig erscheint, noch einmal auf jede Bande einzugehen. Nicht unerwähnt bleiben soll das UV-Spektrum von cis,cis-I, dessen λ_{max} bei 233,3 mμ zu finden ist.

Zur Synthese der Isomeren von 15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol(1) kann zusammenfassend gesagt werden, daß die Umsetzungen so verlaufen sind, wie vorausgesagt wurde. In stereochemischer Hinsicht[87] sind die in die Synthesen gesetzten Erwartungen erfüllt worden. Die Synthese der I - Isomeren dient gleichzeitig als Modell für die Darstellung der analogen Isomeren von 13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol(1).

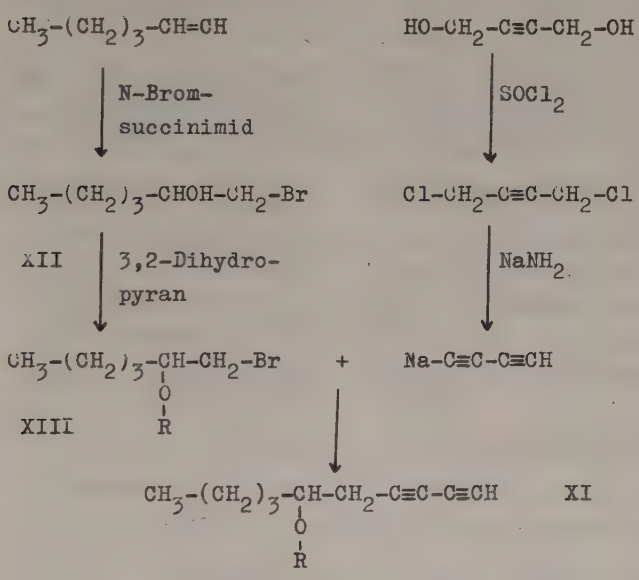
2. Synthese von Stereo-Isomeren des 13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol(1)

Zur Darstellung der oben genannten trans, trans- und cis, cis-Isomeren werden drei verschiedene Wege beschritten. Während der erste Syntheseweg wegen der geringen Reaktionsfähigkeit von 1-Brom-2-2'-tetrahydropyranyloxy-hexan mit Diacetylen ein unvermitteltes Ende findet, gelingt es im zweiten Falle mittels der Kupplung nach W. Chodkiewicz[84] wie bei der Synthese von 15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol(1) die gewünschten Verbindungen in genügender Reinheit zu erhalten. Zum cis, cis-XIX gelangt man auch auf einem dritten Wege nach W.Chodkiewicz.

a) Syntheseweg: C_{10} + C_7

Als C_{10}-Komponente ist zunächst 6-2'-Tetrahydropyranyloxydecadiin-(1,3) (XI), als C_7-Komponente das 7-Brom-1-2'-Tetrahydropyranyloxy-heptan (XV), (s.Syntheseweg C_9+ C_8), zu synthetisieren.

Zur Darstellung von XI wird Hexen(1) in einem eleganten Verfahren[88], das für diese Verbindung noch nicht beschrieben wurde, mit N-Brom-succinimid zu 1-Bromhexanol(2) (XII) umgesetzt. Mit 2,3-Dihydropyran[89] wird daraus das 1-Brom-2-2'-tetrahydropyranyloxy-hexan (XIII) gewonnen. Das Diacetylen[91] läßt sich über Butin-(2)-diol(1,4) und 1,4-Dichlor-butin(2)[90] erhalten:



R = Tetrahydropyranyl-

Da XIII mit Diacetylennatrium nur schwer umzusetzen ist und das Reaktionsprodukt sich nicht vom Ausgangsprodukt ohne Zersetzung trennen läßt, ist dieser Syntheseweg nur wegen der sich neu ergebenden Aspekte, hinsichtlich der Reaktionsfähigheit der O- verzweigten Alkylhalogenide mit Na-Diacetylen, zu diskutieren.

Weil sich XII nur wenig in flüssigem NH_3 löst, wird unter Zusatz von Äther und Dimethylformamid gearbeitet. Obwohl das flüssige NH_3 absolut trocken ist und unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluß das Reaktionsgemisch 30 Stunden kräftig gerührt wird, lassen sich höchstens 5 % des Ausgangsproduktes umsetzen. Das bei der Destillation als Vorlauf übergehende Produkt färbt sich schnell rot und polymerisiert zum Teil nach kurzer Zeit. Es enthält große Mengen des Ausgangsproduktes XIII.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf + 50° C und die Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel lassen keine Steigerung der Ausbeute erkennen.

Wegen des leichten Polymerisierens ist nicht zu entscheiden, ob das in geringer Ausbeute anfallende Produkt XI noch durch Olefine verunreinigt ist. Möglicherweise verhalten sich die O-verzweigten Halogenverbindungen wie die entsprechenden C-verzweigten[92], die bekanntlich mit Na-Acetylenen nur Olefine liefern.

b) Syntheseweg: $C_9 + C_8$

Als C_8-Komponente dient das bereits diskutierte 1-Brom-octin-(1)-ol-(4) (III):

$CH_3-(CH_2)_3-CHOH-CH_2-C\equiv CBr$ + $HC\equiv C-(CH_2)_7-O-R$

III — XVI (CuCl) →

$CH_3-(CH_2)_3-CHOH-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_7-O-R$

XVII — saure Hydrolyse →

$CH_3-(CH_2)_3-CHOH-CH_2-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_7-OH$

XVIII

Das nach der Kupplung von W.Chodkiewicz dargestellte 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-heptadecadiin-(8,10)-ol-(13) (XVII) wird mit H_2SO_4 zu Heptadecadiin-(8,10)-diol-(1,13) (XVIII), dem Ausgangsprodukt für die Synthese der Stereo-Isomeren von 13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1) (XIX), hydrolysiert.

$$CH_3-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle O-COCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-OH \quad XIX$$

Diese Synthese verläuft analog zu der von I. Statt der Undecin-(10-säure) (IV) wird hier das schon erwähnte 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-nonin-(8) (XVI) eingesetzt. Letzteres wird auf folgendem Wege gewonnen:

$$HOOC-(CH_2)_5COOH$$

$$\downarrow \text{ Veresterung}$$

$$C_2H_5-OOC-(CH_2)_5-COOC_2H_5$$

$$\downarrow LiAlH_4$$

$$HO-CH_2-(CH_2)_5-CH_2-OH$$

$$\downarrow HBr$$

$$Br-CH_2-(CH_2)_5-CH_2-OH$$

$$XIV \quad \downarrow \text{ Dihydropyran}$$

$$HC\equiv CNa + Br-CH_2-(CH_2)_5-O-R \quad XV$$

$$\downarrow$$

$$HC\equiv C-CH_2-(CH_2)_5-CH_2-O-R \qquad XVI$$

Zunächst wird Pimelinsäure mit Äthanol und $SOCl_2$ verestert. Obwohl sich die Pimelinsäure mit Hilfe eines Soxhlet in Äther lösen und durch $LiAlH_4$ hydrieren läßt, erhält man das Heptan-diol-(1,7) über den Diäthylester sehr viel schneller und in größerer Ausbeute[93]. Die partielle Veresterung des Diols mit hochprozentiger, wässriger HBr führt nach mehrtägiger Perforation aus Ligroin in guter Ausbeute zu dem 7-Brom-heptanol-(1) (XIV). Ohne Schwierigkeiten läßt sich XIV in die Tetrahydropyranyloxy-Verbindung (XV) überführen. Obwohl bei der Destillation von XV durch Abspaltung von HBr eine teilweise Hydrolyse einsetzt, läßt sich letztere bei Zusatz geringer Mengen K_2CO_3 stark zurückdrängen.

Die Umsetzung von XV mit Na-Acetylen ist nicht ganz einfach, weil XV nur schwer löslich in flüssigem NH_3 ist. Um die Reaktionstemperatur und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen zu können, muß man das NH_3 durch ein anderes Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt ersetzen, oder im Autoklaven arbeiten. Verdrängt man das flüssige NH_3 durch absolutes Dimethylformamid[94], so kann man mit der Temperatur bis auf + 50°C gehen, ohne daß eine nennenswerte Polymerisation einsetzt. Die Ausbeute liegt bei 88 %, sie läßt sich vermutlich noch um einige Prozente steigern. Voraussetzung ist, daß XVI nach der Darstellung im N_2-Strom vorsichtig destilliert wird. Geht man mit der Temperatur bis auf 70°C, so erhält man eine Ausbeute von höchstens 57 %, da ein großer Teil des Produktes bei dieser Temperatur zu polymerisieren beginnt. Da Na-Acetylen im Überschuß verwendet wird, könnte unter Umständen das Acetylen zum Teil bis zum Olefin hydriert werden. Das IR-Spektrum von reinem XVI zeigt bei 3300 cm^{-1} die typische CH-Valenzschwingung eines Acetylens (Abb. 34).

Die -C≡C-Valenzschwingung liegt bei 2110cm^{-1}. Im Bereich bei 1650 cm^{-1} ist keine Bande von -C=C - Valenzschwingung vorhanden. Ein Zeichen, daß keine wesentliche Hydrierung eingetreten ist. Im Gegensatz hierzu ein Spektrum von einer anderen Probe von XVI, das deutlich das Vorhandensein einer -C=C-Valenzschwingung bei 1630 cm^{-1} beweist (Abb.35). Sicherlich ist die Hydrierung auf nicht vollständig umgesetztes Na zurückzuführen, das bei der Synthese von NaC≡CH umhüllt und so der Reaktion mit HC≡CH entzogen wird. Erst später, in der Reaktionslösung von Dimethylformamid, macht sich die Reduktionswirkung gegenüber XVI bemerkbar. Es ist also darauf zu achten, daß sich bei der Synthese von XVI kein Na-Acetylid an den Wandungen des Reaktionsgefäßes absetzt und nicht umgesetztes Na umschließt. Im Vergleich mit dem IR-Spektrum von Nonin-(8)-ol(1) (Abb.36) fällt die große Anzahl von Banden im Bereich von 1000 - 1350 und von 800 - 900 cm^{-1} auf. Diese Banden sind typisch für die Tetrahydropyranyloxy-Gruppe, allerdings treten sie bei Verbindungen mit höherem Molekulargewicht im IR-Spektrum nicht mehr so stark in Erscheinung.

Die Chodkiewicz-Kupplung von III mit XVI zu XVII verläuft mit befriedigendem Erfolg (65 %). Die starke und breite Bande bei 3350 cm^{-1} beweist im IR-Spektrum die Existenz einer Alkoholgruppe, die bei 1120 cm^{-1} den sekundären Charakter. Die für XVI typischen Banden der Tetrahydropyranyloxy-Gruppe sind hier nur schwach angedeutet (Abb.37). XVIII wird nicht weiter gereinigt, mit ihm erfolgen sofort die Umsetzungen zu cis,cis - XIX und trans, trans-XIX.

c) Syntheseweg: $C_9 + C_8$

Diese Synthese führt unter Umgehung der Zwischenstufen des Diols und der Diacetoxy-Verbindung direkt zu cis,cis-XIX.

Aus XVI läßt sich durch saure Hydrolyse das Nonin-(8)-ol-(1) (XX) gewinnen:

$$HC{\equiv}C\text{-}(CH_2)_7\text{-}O\text{-}R \xrightarrow{\text{s.Hydrolyse}} HC{\equiv}C\text{-}(CH_2)_7\text{-}OH$$

XVI XX

Aus III wird durch Acetylierung 1-Brom-4-acetoxy-octin-(1) (XXI) dargestellt:

$$CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CBr \xrightarrow{CH_3COCl} CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}\underset{\displaystyle O\text{-}COCH_3}{CH}\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CBr$$

III XXI

Nach Chodkiewicz werden XX und XXI miteinander zu 13-Acetoxy-heptadecadiin-(8,10)-ol-(1) (XXII) gekuppelt:

$$CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}\underset{\displaystyle O\text{-}COCH_3}{CH}\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CBr + (CuCl) + HC{\equiv}C\text{-}(CH_2)_7\text{-}OH$$

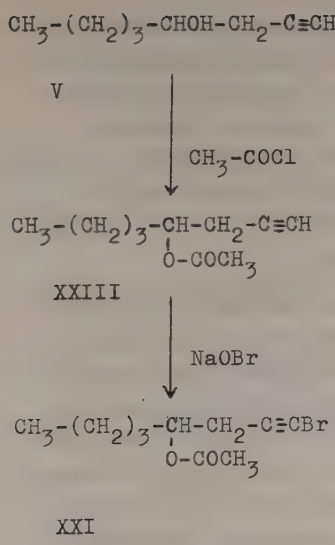
XXI XX

$$\downarrow$$

$$CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}\underset{\displaystyle O\text{-}COCH_3}{CH}\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}(CH_2)_7\text{-}OH$$

XXII

Um zu XXI zu gelangen, ist der oben beschriebene Weg der beste. Die Bromierung von 4-Acetoxy-octin-(1) (XXIII) mit NaOBr führt nur in geringer Ausbeute zu XXI:



Die Acetylierung von V läßt sich leicht durchführen. Im IR-Spektrum findet man im Bereich der OH-Valenzschwingung eine ganz schwache Bande (3450 cm^{-1}). Die CO-Valenzschwingungen bei 1725 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} und die CH-Valenzschwingung des Acetylens bei 3250 cm^{-1} sind sehr ausgeprägt (Abb. 38).

Die Hypobromierung von XXIII liefert, wie schon erwähnt, nur schlechte Ausbeuten. Das steht in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum. Wie zu erwarten ist, erfolgt in dem stark alkalischen Medium eine teilweise Verseifung als Nebenreaktion. Die Verseifung erkennt man an einer mittelstarken OH-Bande bei 3400 cm^{-1} und einer starken bei 1045 cm^{-1}. Daß die Verseifung nur partiell ist, beweisen die CO-Valenzschwingungen bei 1720 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} (Abb. 39).

Die Existenz einer mittelschwachen Bande bei 3300 cm^{-1} deutet auf eine teilweise Bromierung hin. Obwohl eine gewisse Verseifung eingetreten ist, dürfte die Stabilität der sekundären Acetoxy-Gruppe gegenüber starken Alkalien bemerkenswert sein. Im Vergleich mit dem Spektrum des wesentlich reineren XXI (Abb.40) findet man bis auf die Valenzschwingungen bei 3400 und 3300 cm^{-1} eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Acetylierung von III zu XXI führt zu einem wesentlich einheitlicheren Produkt. Das IR-Spektrum zeigt keine CH-Valenzschwingung eines Acetylens, die OH-Valenzschwingungen sind nur angedeutet (Abb. 40). Die Kupplung von XXI und XX zu XXII verläuft ohne Schwierigkeiten, nur ist die Ausbeute gering. Das IR-Spektrum enthält die typische OH-Bande bei 3450 cm^{-1} und die Banden von CO-Schwingungen bei 1750 cm^{-1}, 1240 cm^{-1} und die der C-O-Valenzschwingung bei 1030 cm^{-1}. Die -C≡C-Valenzschwingung bei 2260 cm^{-1} ist zwar schwach, aber charakteristisch für disubstituierte Acetylene (Abb. 44).

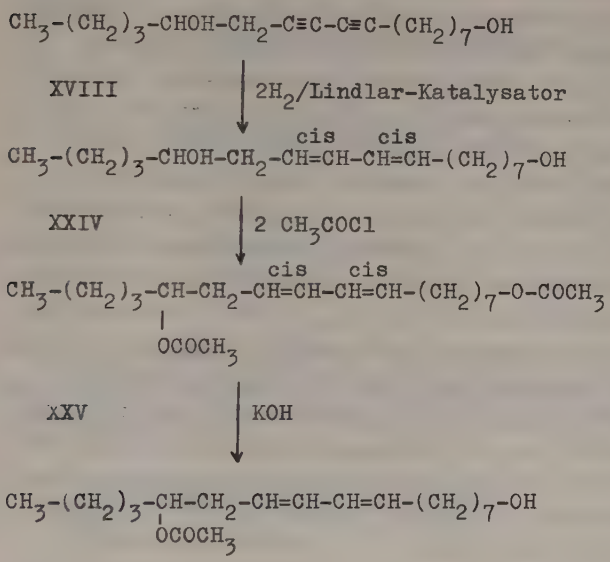
2.1 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol(1) (cis,cis-XIX)

Wie schon erwähnt, läßt sich cis,cis-XIX auf verschiedenen Wegen darstellen. Erstens aus XVIII und zweitens aus XXII.

2.11 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol(1) aus XVIII

Das Ausgangsprodukt ist das Heptadecadiin-(8,10)-diol(1,13) (XVIII). Durch Hydrierung mit Lindlars Katalysator erhält man das Heptadecadien-(8-cis,10-cis)-diol(1,13) (XXIV).

Die Acetylierung führt zum 1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis) (XXV). Die partielle Verseifung von XXV ergibt schließlich das cis, cis-Isomere von XIX:



cis,cis-XIX

Die Hydrierung von XVIII mit Lindlars Katalysator ist ohne weiteres durchzuführen, sofern es von allen Katalysatorgiften befreit ist. Im IR-Spektrum von XXIV ist nur eine Andeutung einer Acetylenbande zu erkennen(Abb.41). Im übrigen stimmt das IR-Spektrum von XXIV ausgezeichnet mit dem von IX überein (Abb. 32). Im Bereich von 960 cm^{-1} ist keine =CH-Wagging-Schwingung zu finden, die auf eine trans,trans-Konfiguration hindeuten könnte.

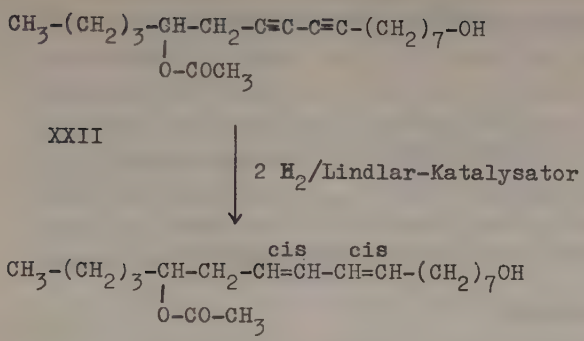
Das λ_{max} = 234,8 mμ im UV-Spektrum bestätigt den cis,cis-Charakter der Verbindung. Nur eine kleine Schulter im kurzwelligen Bereich könnte von Verunreinigungen durch cis,trans-Isomere herrühren.

Die Acetylierung von XXIV führt zu einem Produkt, dessen IR-Spektrum weder eine OH-Valenzschwingung noch eine OH-Deformationsschwingung aufweist (Abb.42). Allein im Bereich von 970 cm^{-1} ist eine Bande, wenn auch nur sehr schwach, die auf eine Verunreinigung durch trans,trans-XXV hindeuten könnte. Allerdings sollte man eine solche Bande im langwelligeren Bereich vermuten. Bis auf die =CH-Waggingschwingung besteht mit dem IR-Spektrum von VII gute Übereinstimmung (Abb.29). Das UV-Spektrum von XXV mit λ_{max} = 233,7 mμ zeigt, daß die cis,cis-Konfiguration weitgehend erhalten ist. Auch in diesem Spektrum findet man eine kleine Schulter.

Die partielle Verseifung von XXV erfolgt mit größter Vorsicht. Auf die Reinigung durch mehrmalige fraktionierte Destillation wird größter Wert gelegt. Die CH-Elementaranalyse läßt an dem Erfolg der Aufarbeitung keineswegs zweifeln (Ber. C 73,50 H 11,03 ,
Gef. C 73,38 H 11,33).
Das IR-Spektrum von cis,cis-XIX unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des cis,cis-I (Abb. 43 und Abb. 33). Auch dem IR-Spektrum von XXII ist es sehr ähnlich (Abb.44). Das UV-Spektrum mit einem λ_{max} = 233,6 mμ bestätigt den erfolgreichen Verlauf der Synthese. Obwohl auch in diesem Spektrum eine Schulter auftritt, läßt der Vergleich mit trans,trans-XIX den Schluß zu, daß die Synthese einheitlich verlaufen ist.

2.12 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) aus XXII

Auch XXII läßt sich mit Lindlars-Katalysator ohne weiteres zu cis,cis-XIX hydrieren:

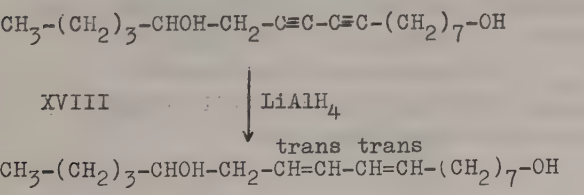


cis,cis-XIX

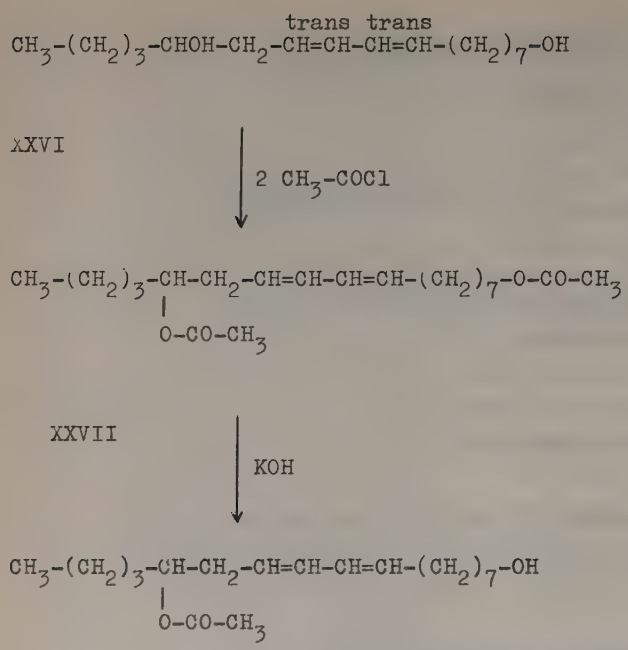
Das IR-Spektrum (Abb. 45) ist mit dem von cis,cis-XIX, das auf dem vorher beschriebenen Weg synthetisiert wird, fast identisch (Abb.43).

2.2 13-Acetoxy-heptadecadien(8-trans, 10-trans)-ol(1)

Das Ausgangsprodukt ist das Diin-diol XVIII. Durch Hydrierung mit $LiAlH_4$ wird daraus das Heptadecadien-(8-trans,10-trans)-diol(1,13) XXVI erhalten. Wie bei der Synthese von cis,cis-XIX wird XXVI zu 1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(8-trans, 10-trans) (XXVII) acetyliert. Mit alkoholischer KOH gelangt man durch partielle Verseifung zu 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-trans,10-trans)-ol(1) (trans,trans-XIX):



XXVI



trans,trans - XIX

Zu dem aufgezeigten Syntheseweg ist nichts besonderes zu bemerken. Die Synthese verläuft wie bei den homologen Verbindungen sterisch einheitlich und annähernd quantitativ.

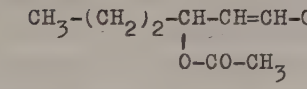
In dem IR-Spektrum von XXVI ist die -C≡C-Valenzschwingung kaum zu erkennen, die =CH-Wagging-Schwingung bei 955 cm^{-1} beweist die trans,trans-Konfiguration (Abb. 46). Das wird bestätigt durch das UV-Spektrum mit einem λ_{max}= 227,8 mμ.

Diese Konfiguration ist auch nach der Acetylierung vorhanden: =CH-Wagging-Schwingung bei 955 cm^{-1}, λ_{max} = 227,7 mμ. Das Fehlen der OH-Valenzschwingung im IR-Spektrum von XXVII deutet auf vollständige Acylierung (Abb. 47).

Die partielle Verseifung führt zum trans,trans-XIX, dessen IR-Spektrum die typische OH-Valenzschwingung bei 3450 cm^{-1}, die -C=O-Valenzschwingung bei 1730 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} enthält. Die =CH-Wagging-Schwingung bei 955 cm^{-1} spricht für die trans,trans-Konfiguration (Abb. 48). Das UV-Spektrum mit einem λ_{max} = 227,5 mμ vervollständigt das Bild eines doppelt ungesättigten Alkohols der genannten Konfiguration.

3. Synthese von Stereo-Isomeren des 12-Acetoxypentadecadien-(8,10)-ol(1)

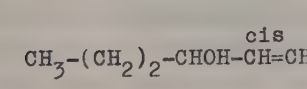
Die Darstellung der geometrischen cis,cis- und trans,trans-Isomeren von 12-Acetoxypentadecadien-(8,10)-ol(1)



XXVIII

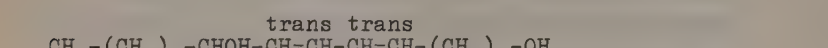
gestaltet sich ähnlich wie die von I und XIX.

Ausgangsprodukt für cis,cis-XXVIII ist das Pentadecadien-(8-cis, 10-cis)-diol(1,12)



XXIX

Ausgangsprodukt für trans,trans-XXVIII ist das Pentadecadien-(8-trans,10-trans)-diol(1,12)

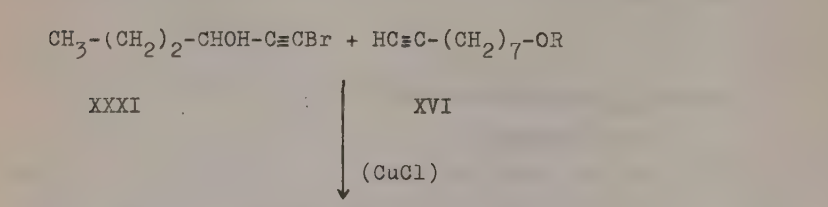


$$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CHOH\text{-}\overset{trans}{CH=CH}\text{-}\overset{trans}{CH=CH}\text{-}(CH_2)_7\text{-}OH$$

XXX

Die Synthese von cis,cis-XXVIII wie von trans, trans-XXVIII kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

Erstens kann 1-Brom-hexin(1)-ol(3) XXXI mit 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-nonin-(8) (XVI) nach Cadiot und Chodkiewicz zu 1-2'-Tetrahydropyranyl-oxy-pentadecadiin-(8,10)-ol-(12) (XXXII) gekuppelt werden:



$$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CHOH\text{-}C\equiv CBr + HC\equiv C\text{-}(CH_2)_7\text{-}OR$$

XXXI XVI

(CuCl)

$$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}C\equiv C\text{-}C\equiv C\text{-}(CH_2)_7\text{-}OR$$

XXXII

Zweitens kann XXXI auch mit Nonin-(8)-ol-(1) (XX) nach der gleichen Methode zu Pentadecadiin-(8,10)-diol(1,12) (XXXIII) umgesetzt werden:

$CH_3(CH_2)_2$-CH-OH-C≡CBr + HC≡C-$(CH_2)_7$OH

XXXI XX

(CuCl)

CH_3-$(CH_2)_2$-CHOH-C≡C-C≡C-$(CH_2)_7$OH

XXXIII

Das 1-Brom-hexin-(1)-ol-(3) ist wie üblich mit NaOBr aus Hexin-(1)-ol-(3) (XXXIV) zu gewinnen:

CH_3-$(CH_2)_2$-CHOH-C≡CH $\xrightarrow{NaOBr}$ CH_3-$(CH_2)_2$-CHOH-C≡CBr

XXXIV XXXI

Es ist zu bemerken, daß käufliches Hexin-(1)-ol-(3) oftmals größere Mengen ω -Acetylenkohlenwasserstoffe enthalten, die sich nur durch oftmalige Fraktionierung weitgehend abtrennen lassen.

Da sich die Alkine ähnlich wie die Alkinole mit Hypobromit zu den entsprechenden Brom-Alkinen umsetzen lassen, können diese Verunreinigungen unter Umständen über viele Reaktionsstufen mitgeschleppt werden.

Aus dem IR-Spektrum von XXXI (Abb. 49) läßt sich nicht erkennen, inwieweit es von nicht umgesetztem XXXIV oder Brom-alkin verunreinigt ist. Allein die Elementaranalyse zeigt, daß die Reaktion nach Wunsch verläuft.

Die Acetylenkupplung von XXXI und XVI zu XXXII bereitet insofern Schwierigkeiten, als die Ausbeute nicht befriedigend ist. Die Ursache ist vermutlich in dem hohen Molekulargewicht und der damit verbundenen geringen Löslichkeit des Cu-Acetylids zu suchen.

Nicht umgesetzte XXXI und XVI gehen bei fraktionierter Destillation im Vorlauf über, so daß sich das XXXII ziemlich rein darstellen läßt. Im IR-Spektrum dieser Verbindung findet sich bei 2250 cm^{-1} die übliche -C≡C-Valenzschwingung disubstituierter Acetylene. Die bereits mehrmals diskutierte Schwingung sekundärer Alkohole bei 1120 cm^{-1} ist hier besonders deutlich. Die Tetrahydropyranyloxy-Gruppe tritt in diesem Spektrum kaum noch in Erscheinung (Abb.50).

Die Kupplung von XXXI mit XX nach der Methode von Cadiot und Chodkiewicz findet im Gegensatz zur oben genannten Umsetzung in hoher Ausbeute zu XXXIII statt. Das IR-Spektrum entspricht dem anderer ungesättigter Diole. Die -C≡C-Valenzschwingung liegt auch hier bei 2250 cm^{-1} (Abb. 51).

3.1 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) (cis,cis-XXVIII)

Auch cis,cis-XXVIII läßt sich auf zwei Synthesewegen erhalten. Einmal verwendet man XXXII, das andere Mal XXXIII als Ausgangsprodukt.

3.11 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) aus XXXII

Wie üblich wird 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadiin-(8,10)-ol-(12) mit Lindlars Katalysator und H_2 zu 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(12) (XXXV) hydriert.

Durch saure Hydrolyse läßt sich der Tetrahydropyranylrest abspalten und man erhält Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12) (XXIX):

$CH_3-(CH_2)_2-CHOH-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_7OR$

XXXII

↓ $2H_2$ / Lindlars Katalysator

$CH_3-(CH_2)_2-CHOH-\overset{cis}{CH=CH}-\overset{cis}{CH=CH}-(CH_2)_7-OR$

XXXV

↓ saure Hydrolyse

$CH_3-(CH_2)_2-CHOH-\overset{cis}{CH=CH}-\overset{cis}{CH=CH}-(CH_2)_7-OH$

XXIX

Die Acetylierung von XXIX und partielle Verseifung erfolgt wie üblich und soll unter 3.12 beschrieben werden. An dieser Stelle ist noch etwas näher auf die Hydrierung und saure Hydrolyse einzugehen. Nach dem IR-Spektrum von XXXV ist nur wenig über die cis,cis-Konfiguration auszusagen. Das Spektrum unterscheidet sich wenig von dem des XXXII. Nur die -C≡C-Valenzschwingung bei 2250 cm^{-1} ist sehr viel schwächer (Abb. 52).

Das UV-Spektrum ist gekennzeichnet durch ein λ_{max} = 233,2 mμ, das für die cis,cis-Konfiguration charakteristisch ist. Außerdem treten in diesem Spektrum noch 3 weitere Maxima geringer Extinktion auf:

λ_{max} = 257,5 mμ
λ_{max} = 267,3 mμ
λ_{max} = 278,2 mμ

Im UV-Spektrum von XXIX sind diese letzten drei λ_{max} nur angedeutet - vermutlich sind sie auf H_2O-Abspaltung und Bildung von Trien-Verbindungen[95] zurückzuführen.

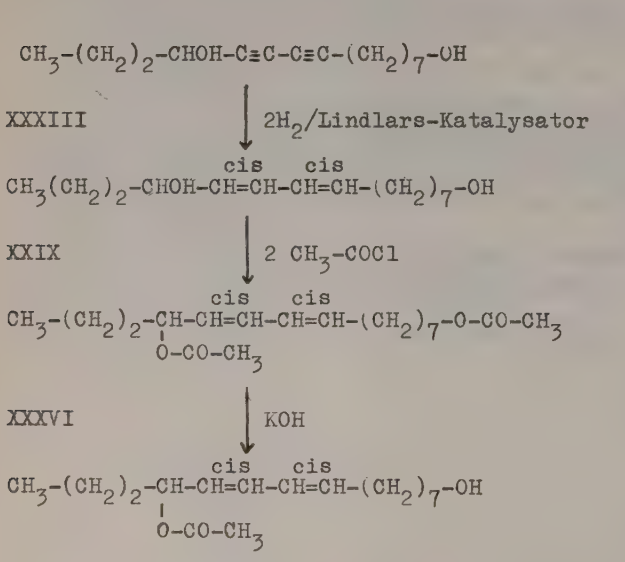
Das IR-Spektrum von XXIX, das auf dem eben beschriebenen Wege erhalten wird, zeigt keine Besonderheiten (Abb. 53).

3.12 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol aus XXXIII

Allein durch die Tatsache, daß XXXIII in sehr viel größerer Ausbeute als XXXII erhalten wird, kommt diesem Syntheseweg eine weit größere Bedeutung zu.

Die Hydrierung von XXXIII mit H_2 unter Verwendung von Lindlars Katalysator führt zu Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol(1,12) XXIX.

Durch Acetylierung gelangt man zum 1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis) (XXXVI), das sich mit alkoholischer KOH wie üblich verseifen läßt. Man erhält so das 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis, 10-cis)-ol(1) (cis,cis-XXVIII):



cis,cis-XXVIII

Das IR-Spektrum von XXIX (Abb. 54) stimmt in den wesentlichsten Schwingungen mit dem von XXIX, das nach 3.11 gewonnen wird, überein. Das UV-Maximum zeigt im kurzwelligen Bereich ein einziges λ_{max} = 232,6 mμ.

Im IR-Spektrum von XXXVI (Abb. 55) existiert keine Bande, die von einer OH-Schwingung stammt, ein Zeichen, daß die Acetylierung quantitativ verläuft. Das UV-Spektrum zeigt den typischen Wert von λ_{max} = 232,7 mμ. Außerdem findet man drei weitere Maxima bei: 257,9 mμ, 267,5 mμ und 278,3 mμ. Die Extinktionen dieser Schwingungen sind weit geringer als die von λ_{max} = 232,7 mμ. Im Vergleich mit dem UV-Spektrum von XXXV erkennt man eine gute Übereinstimmung.

Im UV-Spektrum von cis,cis-XXVIII bestehen die gleichen drei Banden. Das für die cis,cis-Konfiguration verantwortliche Maximum liegt bei 233,0 mμ. Das IR-Spektrum von cis,cis-XXVIII (Abb.56) besitzt große Ähnlichkeit mit denen von cis,cis-I und cis, cis-XIX.

3.2 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol(1) (trans,trans-XXVIII)

Ähnlich wie bei der Synthese von cis,cis-XXVIII kann man auf unterschiedlichen Wegen zu trans,trans-XXVIII gelangen. Die Ausgangsprodukte sind die gleichen, nämlich XXXII und XXXIII.

3.21 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol(1) aus XXXII

1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadiin-(8,10)-ol(12) (XXXII) läßt sich mit $LiAlH_4$ zu 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol(12) (XXXVII) hydrieren. Dieses Produkt wird nicht isoliert. Mit H_2SO_4 wird es sofort zu Pentadecadien-(8-trans,10-trans)-diol(1,12) (XXX) hydrolysiert:

$CH_3-(CH_2)_2-CHOH-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_7-OR$

XXXII ↓ $LiAlH_4$

trans trans

$CH_3-(CH_2)_2-CHOH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-OR$

XXXVII ↓ saure Hydrolyse

$CH_3-(CH_2)_2-CHOH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-OH$

XXX

Die Acetylierung von XXX und partielle Verseifung der Diacetoxy-Verbindung wird unter 3.22 näher beschrieben.

Hier sollen nur die IR- und UV-Spektren von XXX, das man auf dem oben beschriebenen Wege erhält, diskutiert werden. Das IR-Spektrum (Abb. 57) besteht im wesentlichen aus der OH-Valenzschwingung bei 3300 cm^{-1}, den OH-Deformationsschwingungen bei 1060 cm^{-1} und 1120 cm^{-1}. Die -C≡C-Valenzschwingung ist nur schwach angedeutet (2200 cm^{-1}), die trans,trans-Konfiguration geht eindeutig aus der =CH-Wagging-Schwingung bei 955 cm^{-1} hervor.

Das UV-Spektrum zeigt ein für trans,trans-Konfiguration typisches Maximum bei 227,5 mμ. Daneben findet man eine kleine Schulter bei 237 mμ und weitere Maxima sehr viel geringerer Extinktion bei 267 mμ und 277 mμ. Weitere schwache Banden liegen bei 298 mμ und 313 mμ.

Zu diesem Spektrum ist zu sagen, daß die sehr schwachen Maxima im langwelligen Bereich vermutlich auf nicht vollständig hydrierte -C≡C-Bindungen zurückzuführen sind. Es handelt sich aber nur um Spuren von Verunreinigungen.

Die Maxima bei 267 mμ und 277 mμ lassen vermuten, daß eine kleine Menge von XXX durch Wasserabspaltung in ein Trien-ol[95] umgewandelt wird.

3.22 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol(1) aus XXXIII

Pentadecadiin-(8,10)-diol(1,12) (XXXIII) wird zunächst mit $LiAlH_4$ selektiv zu Pentadecadien-(8-trans,10-trans)-diol(1,12) (XXX) hydriert. Letzteres läßt sich mit Acetylchlorid zu 1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans) (XXXVIII) umsetzen. Durch partielle Verseifung wird aus XXXVIII das 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol(1) (trans,trans-XXVIII) gewonnen:

$$CH_3-(CH_2)_2-CHOH-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_7-OH$$

XXXIII $\xrightarrow{LiAlH_4}$

trans trans
$$CH_3-(CH_2)_2-CHOH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-OH$$

XXX $\xrightarrow{2\ CH_3-CO-Cl}$

trans trans
$$CH_3-(CH_2)_2-\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7O-CO-CH_3$$

XXXVIII $\xrightarrow{KOH}$

trans trans
$$CH_3-(CH_2)_2-\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-OH$$

trans,trans-XXVIII

Nach dem IR-Spektrum (Abb. 58) von XXX zu schließen, verläuft die Hydrierung quantitativ. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem von XXX (Abb. 57), das aus XXXII dargestellt wird, so ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede.

Das UV-Spektrum von XXX besitzt bei 227,3 mμ ein ausgeprägtes Maximum, bei 237 mμ eine schwache Schulter. Im Gegensatz zu dem anderen UV-Spektrum von XXX zeigt dieses keine weiteren Maxima, ein Zeichen, daß keine Wasserabspaltung erfolgt ist. Es besteht kein Zweifel, abgesehen von ganz geringen Verunreinigungen, daß die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Produkte von XXX identisch sind.

Das IR-Spektrum von XXXVIII (Abb. 59) beweist, daß die Acetylierung quantitativ verlaufen ist. Weder eine OH-Valenz-, noch eine OH-Deformationsschwingung sind zu erkennen. Das UV-Spektrum: λ_{max} = 227,7 mμ. Allerdings gibt es zwei Maxima von außerordentlich geringer Extinktion bei 267 mμ und 277 mμ. Es ist denkbar, daß die Acetoxy-Verbindung in der Wärme Essigsäure abspaltet und so zur Entstehung weiterer Doppelbindungen Anlaß gab.

Das gleiche Phänomen existiert bei trans,trans-XXVIII. Im selben Wellenbereich finden sich neben dem starken λ_{max} = 227,7 mμ noch schwache Absorptionsmaxima, die auf Verunreinigung durch Triene[95] hindeuten.

Das IR-Spektrum (Abb. 60) enthält neben den CO-Valenzschwingungen die typischen OH-Valenz-(3300 cm^{-1}) und Deformationsschwingungen (1050 cm^{-1}) primärer Alkohole.

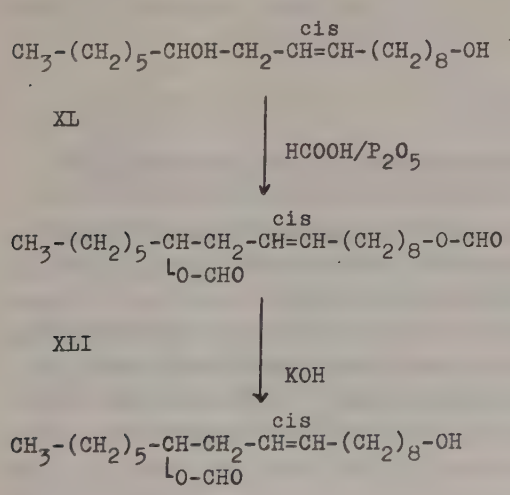
Zusammenfassend kann zur Synthese von cis,cis- und trans, trans-XXVIII gesagt werden, daß letztere in α-Stellung zur Doppelbindung sehr viel leichter die funktionelle Gruppe abspalten als die Isomeren von I oder XIX in β- Stellung zur Doppelbindung. Das trans, trans-Isomere von XXVIII scheint stabiler zu sein als das cis,cis-Isomere.

4. Synthese weiterer ungesättigter Fettalkohole des Typs 12-Acyloxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1)

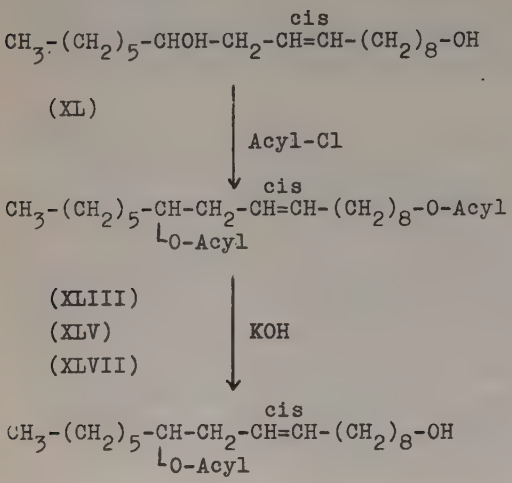
Das Ausgangsprodukt einer Reihe relativ leicht erhältlicher Fettalkohole ist die Ricinolsäure oder (+)-12-Hydroxy-octadecen-(9-cis)-säure-(1). Ebenso wie das Ausgangsprodukt sind die Folgeprodukte rechtsdrehend. Bei der Synthese kann man die optische Aktivität außer acht lassen, sa sie für die Tests ohne Bedeutung ist.

Die Ricinolsäure XXXIX wird mit $LiAlH_4$ zu Octadecen-(9-cis)-diol-(1,12) (XL) hydriert. Dieses En-diol (XL) ist das Ausgangsprodukt für die Acylierung mit Ameisensäure, Acetylchlorid, Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid und Isobuttersäureanhydrid. Umsetzungen mit Diketen und Brenztraubensäure führten zu Acyloxy-Verbindungen, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Die Acylierung von XL mit Ameisensäure wird durch P_2O_5 katalysiert. Das 1,12-Diformoxy-octadecen-(9-cis) (XLI) läßt sich mit KOH zu 12-Formoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XLII) partiell verseifen:



Die Synthese von 1,12-Diacetoxy-octadecen-(9-cis) (XLIII), 12-Acetoxy-octadecen-(9-cis)-ol(1) (XLIV) (Gyplure), 1,12-Dipropoxy-octadecen-(9-cis)(XLV), 12-Propoxy-octadecen-(9-cis)-ol(1) (XLVI), 1,12-Dibutoxy-octadecen-(9-cis) (XLVII) und 12-Butoxy-octadecen-(9-cis)-ol(1) (XLVIII) erfolgt nach der Methode von M. Jacobson[68]:



Die Acylierung von XL mit Isobuttersäureanhydrid und organischer Base zu 1,12-Diisobutoxy-octadecen-(9-cis) (IL) verläuft nicht quantitativ. Die partielle Verseifung der reinsten Fraktion ergibt weitgehend 12-Isobutoxy-octadecen-(9-cis)-ol(1) (L).

Aus den IR-Spektren von XLI folgt, daß die Umsetzung von XL mit Ameisensäure annähernd quantitativ ist. Es tritt keine OH-Valenzschwingung bei 3350 cm^{-1} auf. Die CO-Valenzschwingung bei 1180 cm^{-1} ist typisch für Formiate (Abb. 61).

Das IR-Spektrum von XLII enthält neben der OH-Valenzschwingung bei 3350 cm^{-1} eine OH-Deformationsschwingung bei 1050 cm^{-1}. Die CO-Valenzschwingungen bei 1740 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} beweisen die Existenz einer Formoxy-Gruppe (Abb. 62).

Auch die IR-Spektren von XLIII (Abb. 63)und XLIV (Abb. 64) zeigen CO-Valenzschwingungen bei 1740 cm^{-1} und 1720 cm^{-1}. Im Unterschied zum Formiat findet man die CO-Valenzschwingung des Acetats im kurzwelligen Bereich bei 1240 cm^{-1}.

Die Spektren von XLV (Abb. 65) und XLVI (Abb. 66) unterscheiden sich wiederum wesentlich von den Acetaten in den CO-Valenzschwingungen des langwelligen Bereiches. Für XLV und XLVI liegen diese Schwingungen bei 1190 cm^{-1}. Das steht in Übereinstimmung mit Zitaten von L.J.Bellamy[96].

Diese Spektren der n-Butyrate und iso-Butyrate sind denen der Acetate weniger ähnlich als denen der Propionate und Formiate.

So liegen die betreffenden CO-Valenzschwingungen von XLVII (Abb. 67) und XLVIII (Abb. 68) bei 1190 cm^{-1},die von IL (Abb. 69) und L(Abb. 70) bei 1200 cm^{-1}. Eine schwache OH-Bande im Bereich von 3500 cm^{-1} im Spektrum von IL deutet auf unvollständige Acylierung hin.

5. Synthese von 12-Acetoxy-pentadecen-(8/10-cis)-ol-(1) (LI) und 13-Acetoxy-heptadecen-(8/10-cis)-ol-(1) (LII)

Man macht sich den Umstand, daß die Hydrierung von Dreifachbindungen mit Lindlars Katalysator ohne Chinolinzusatz nicht bei Doppelbindungen stehen bleibt, zunutze, um cis,cis-XIX partiell zu LII (Abb. 60 b) und cis,cis-XXVIII partiell zu LI (Abb. 60 a) zu hydrieren. Es verbleibt also nur eine Doppelbindung entweder in 8 oder 10-Stellung, was sich im UV-Spektrum dadurch zu erkennen gibt, daß die für konjugierte Doppelbindung typische Bande bei 233 mμ fehlt.

III. Zur Methode des Verhaltenstests

Bis heute kennt man zwei Methoden des Lockstofftests, den elektrophysiologischen und den Verhaltens-Test. Beim elektrophysiologischen Test werden während und nach der Reizung der Testtiere mit Duftstoffen Aktionspotentiale und EAG's von den Geruchsrezeptoren der Antennengeißel abgeleitet[27,28,43].

Die Durchführung der Tests erfordert große Erfahrung und viel Übung, so daß nur besonders geschultes Personal diese Tests auszuführen vermag. In den meisten Fällen reichen die Methoden des Verhaltenstests zur Bestimmung von Grenzkonzentrationen aus, in einigen Fällen sind diese Methoden denen des elektrophysiologischen Tests überlegen.

Grundsätzlich ist zu sagen, daß es keine allgemeine Methode des Verhaltenstests gibt. Jeder Test muß den Verhaltensweisen der Tiere angepaßt sein. Wenn eine neue Methode des Verhaltenstests zu entwickeln ist, muß man viele biologische Faktoren berücksichtigen, wenn nicht die Methode von vornherein versagen soll. Wesentliche Faktoren sind: Tageszeit, Temperatur, Adaptation und Reifegrad. Ferner spielen Luftfeuchtigkeit, elektrische Aufladung und Krankheit eine Rolle.

Die Verhaltenstests kann man in Form von Freiland- und Labor-Tests durchführen.

1. Freilandtests

Lockstoffversuche in der Natur sind mit Schmetterlingen möglich, die in Freiheit leben und solchen, die im Labor gezüchtet und für die Tests in Freiheit gesetzt werden. Die erste Methode ist erfahrungsgemäß besser, da die gezüchteten Tiere in ihrem neuen, nicht gewohnten Milieu sehr anfällig sind. Für den Test gelangen Insekten- oder Köderfallen, die in den verschiedensten Formen im Handel sind, zur Anwendung[3,97] (Abb. 71).

Wird auf lebendes Material kein Wert gelegt, interessieren also nur statistische Untersuchungen über Fangergebnisse, verwendet man Leimtafeln (Abb. 72).

2. Labortests

Für alle Labortests können Schmetterlinge verwendet werden, die im Labor oder im Freigehege gezüchtet werden, oder solche, die man im Freiland einfängt. Besser sind letztere, da sie gesünder und widerstandsfähiger sind.

Man kann in engmaschigen Käfigen, die im Freien aufgestellt werden, die Bedingungen der Natur weitgehend erhalten und den Test durchführen. Voraussetzung ist eine schwache Luftströmung, die eine Orientierung der Tiere gestattet. Einige Untersuchungen sind auch in unbewegter Luft durchzuführen, z.B. läßt sich Bombyx mori L. auf diese Weise testen. So hat zum Beispiel A. Butenandt eine Methode entwickelt, die sich ausgezeichnet für Routine-Untersuchungen eignet. Diese Tests[57,59] sind einfach und schnell durchzuführen, ihre Genauigkeit liegt bei einer Zehnerpotenz. Die praktische Durchführung gestaltet sich wie folgt: Man taucht einen sauberen Glasstab in eine Lockstofflösung bekannter Konzentration und hält diesen mit der Lösung benetzten Stab im Abstand von 1 cm vor die Antennen. Je nach Stärke des Reizes sind die Verhaltensweisen. Handelt es sich um einen Sexualduftstoff, der in großer Konzentration vorliegt, erfolgt zunächst ein Aufrichten der Antennen. Diese geraten allmählich in Schwingungen, die sich dann auf die Flügel und den ganzen Körper erstrecken. Die Amplituden der schwingenden Flügel können je nach Wirksamkeit klein oder groß sein. Häufig ist diese Erregung mit einem Spreizen der Beine und einem heftigen Schwirrtanz verbunden (Abb. 73,74). Als Lösungsmittel verwendet man in den meisten Fällen Petroläther. Zur Reinheitskontrolle wird Petroläther ohne Duftstoff getestet. Die Reaktionsfähigkeit der Tiere überprüft man durch Kontrolltests mit Lösungen bekannter Wirksamkeit.

Ein Maß für die Wirksamkeit ist nach A.Butenandt die Lockstoffeinheit (L.E.). Man versteht darunter die Menge Duftstoff in 1 ml Lösungsmittel, die gerade noch bei 50% aller getesteten Tiere nach der oben genannten Methode eine eindeutig positive Reaktion auslöst. Äußere Bedingungen wie Licht, Schall und Temperaturschwankungen beeinflussen Bombyx mori L. nur wenig.

Anders ist es jedoch bei Spinnern wie Lymantria dispar L., Orgyia antiqua L., Euproctis chrysorrhoea L. und so weiter, die sehr empfindlich auf Licht- und andere Reize reagieren. Nach einer ähnlichen Methode wurden Tests von M. Jacobson[3)] und seinen Mitarbeitern an Lymantria dispar L. durchgeführt.

Während Bombyx mori L. in offenen Schälchen getestet werden kann (Abb. 75,76,77), muß man bei anderen Spinnern Sorge tragen, daß sie beim Test nicht davonfliegen. Nach B.C.Block[98)] werden die Tiere frei hängend an einem Gestell befestigt. Eine andere Methode besteht darin, daß man die Flügel stutzt und das Tier am Fortfliegen hindert. Man kann auch das Testtier in ein Schälchen setzen, dessen Deckel eine mit Gaze verschlossene Öffnung besitzt.

In der letzten Zeit ist man davon abgekommen in unbewegter Luft zu testen. Die Testergebnisse waren oftmals zweifelhaft, insbesondere dann, wenn sich die Tiere in einer Art Tiefschlaf[15)] befanden. So sind B.C.Block und D.Schneider[43)] dazu übergegangen, die Tests in bewegter Luft durchzuführen. Zu diesem Zwecke wird die Substanz auf Filtrierpapier verteilt, das man in einen Luftstrom bringt, der direkt auf die Testtiere trifft. Diese Methode hat sich gut bewährt und dürfte sich in Zukunft durchsetzen. Die Strömungstests gehen zweifellos auf Untersuchungen von I. Schwinck[45)] zurück. Eine Methode von I.Schwinck, die bisher weniger angewendet wurde, besteht darin, daß man statt einer Druckpumpe eine Saugpumpe verwendet, um einen Luftstrom zu erzeugen.

Nach einer verbesserten Methode von R. Riemschneider und G. Kasang (unveröffentlicht) (Abb. 78) werden im Strömungsrohr verschiedene Spinnerarten getestet, indem man statt des Weibchens eine Duftstofflösung bekannter Konzentration in den Weibchenbehälter bringt (siehe biologischer Versuchsteil).

Von D. Schneider stammt eine Methode, nach der Filtrierpapier mit einer Duftstofflösung bekannter Konzentration getränkt und zusammengerollt in eine Hülse geschoben wird, durch die man den Luftstrom auf die Testtiere richtet (Abb. 15 u. 17). Diese Methode ist für den elektrophysiologischen Test verwendet worden, man kann sie aber ebenso für den Verhaltenstest benutzen.

IV. Chemischer Versuchsteil

Die IR-Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden IR-Spektrographen der Firma Leitz aufgenommen. Zur Messung stellte man Flüssigkeitsfilme von ungefähr 0,025 mm Dicke her. Gemessen wurde im Bereich von 1-15 μ (670-10 000 cm^{-1}). Zur Anfertigung der UV-Spektren diente ein selbstregistrierendes Beckmann-Spektrophotometer DK 2.* Der Meßbereich liegt bei 200-320 mμ, die Meß- und Vergleichslösungen enthielten Methanol als Lösungsmittel. Zur weiteren Kennzeichnung der Flüssigkeiten wurde der Brechungsindex bestimmt. Das Meßgerät war ein Zeiss-Refraktometer. Bei allen Temperaturangaben handelt es sich um °C, bei allen Drucken um Torr. Drucke von 760 - 1 Torr wurden mit einem Quecksilbermanometer, Drucke von 1 Torr - 0,01 Torr mit einem Vakuskop gemessen.

Hochsiedende Flüssigkeiten wurden im Metallbad mittels einer zweistufigen Leybold-Ölpumpe destilliert. Kleine Mengen der Endstufenprodukte fraktionierte man mit einer Halbmikroapparatur. Das Trocknen der Lösungen erfolgte im allgemeinen mit Na_2SO_4, das Abdestillieren des Lösungsmittels mit einer Wasserstrahlpumpe. Die Hydrierung zu trans-Doppelbindungen geschah stets mit einem Überschuß von $LiAlH_4$, die Hydrierung der Dreifachbindungen zu cis-Doppelbindungen mit Lindlars Katalysator. Bei Zimmertemperatur, unter Lichtausschluß und Stickstorf wurde mit Acetylenen und Dienen gearbeitet, da diese Verbindungen sehr leicht polymerisieren und oxydieren.

Die für die Synthese verwendeten 1-Alkine, 1-Bromalkine und Alkin-ole sind giftig und verursachen nach Einatmen Kopfschmerzen und Übelkeit. Deshalb wurde mit diesen Verbindungen stets unter dem Abzug gearbeitet.

* Herrn Dr. Kurreck vom Organisch-Chemischen Institut der Freien Universität Berlin möchte ich für die Erstellung des IR-Spektrographen und des Spektrophotometers danken.

1. Synthese von Stereo-Isomeren des 15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol-(1)

Octin-(1)-ol-(4) (V)

Man überschichtet 30 g. Zinkspäne mit abs.Tetrahydrofuran, bis das Metall gerade bedeckt ist. Dazu werden 100 mg $HgCl_2$ gegeben. Unter Stickstoff versetzt man tropfenweise mit einer Lösung, die aus 32 g n-Valeraldehyd, 45 g Propargylbromid und 200 ml abs. Tetrahydrofuran besteht. Während des Zutropfens wird unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt und etwa eine Stunde am Rückfluß gekocht. Man läßt erkalten, dekantiert vom nicht umgesetzten Zink, nimmt die Lösung mit Äther auf und wäscht mit verdünnter H_2SO_4, bis alle Zinksalze entfernt sind. Die ätherische Lösung wird mit Wasser nachgewaschen. Das Waschwasser darf nach Zusatz von verd. Bicarbonatlösung keine Trübung geben. Nun trocknet man mit Na_2SO_4 und filtriert. Die klare, dunkelrot gefärbte Lösung wird im Vak. der Wasserstrahlpumpe eingedampft. Zurück bleibt eine viskose Flüssigkeit, die bei 80 - 85° / 16 Torr destilliert. n_D^{20} = 1,4488 ; Ausb.: 23,3 g(49,7 % d.Th.)

1-Brom-octin-(1)-ol-(4) (III)

Es wird eine Hypobromitlösung aus 12,5 ml 10 n NAOH, 25 g Eis und 2,75 ml Brom bereitet. In 10 ml Äther löst man 6,3 g Octin-(1)-ol-(4) (V). Beide Lösungen werden vereinigt und 70 Minuten geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion ist die Suspension fast entfärbt. Man extrahiert das alkalische Gemisch mehrmals mit Äther. Die vereinigten Ätherfraktionen werden mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Man dampft den Äther im Vak. ab und destilliert den Rückstand im Hochvak. der Ölpumpe. Bei einem Druck von 0,5 mm erhält man bis 79° einen Vorlauf. Das Hauptprodukt destilliert bei 79-80° / 0,5 Torr.

n_D^{22} = 1,4892; Ausb. 6,2 g (59,6 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3370 (-OH), 1125 (-CHOH-),
2210 (-C≡C-), - (-C≡CH) cm^{-1}

$C_6H_{13}BrO$ (205,11)	Ber.	C	46,84	H	6,39	Br	38,96
	Gef.	C	47,21	H	6,45	Br	38,75

10,11-Dibrom-undecansäure-(1)

Handelsübliche Undecylensäure wird destilliert und nur die Fraktion von 155 bis 157° / 10 Torr verwendet. Fp. 25°. Man fügt die 21,6 g der gereinigten Undecen-(10)-säure zu 50 ml trocknem Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösung wird in einem Eis-Kochsalz-Bad heruntergekühlt, dann tropfenweise mit 19,2 g trocknem Brom versetzt. Man läßt das Produkt auf Zimmertemperatur erwärmen und über Nacht stehen. Darauf wird das Lösungsmittel im Vak. verdampft, wobei der größte Teil des überschüssigen Broms übergeht. Der flüssige Rückstand wird in eine Schale gegossen, in der er nach wenigen Stunden erstarrt. Bei weiterer Umsetzung zu IV ist es nicht erforderlich, dieses Produkt besonders zu reinigen. Fp. 38°.
Ausb.: 39,0 g (96,8 % d. Th.).

Undecin-(10)-säure-(1) (IV)

39 g Dibrom-undecansäure werden mit einer Lösung, bestehend aus 52 g KOH und 32,0 ml Wasser, vermischt und 8 Stunden bei 150 - 160° auf einem Ölbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten werden 300 ml Wasser zugegeben. Man schüttelt die Lösung so lange, bis der Festkörper in Lösung geht. Mit verd. H_2SO_4 wird bis zur Kongorot-Reaktion angesäuert. Nach kurzer Zeit beginnt sich ein Kuchen von IV abzuscheiden. Das Lösungsmittel dampft man im Vak. ab, nachdem mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet worden ist. Der Rückstand wird bei 177 - 185°/ 15 Torr destilliert. Diese Fraktion stellt etwa die Hälfte des Gesamtproduktes dar. Fp. 40°.

Das Rohprodukt wird in der gleichen Menge Petroläther gelöst und daraus in der Kälte umkristallisiert. Erhalten werden 6,8 g IV vom Fp. 42°. (Auf Undecylensäure bezogen 31,8 % d. Th.)

15-Hydroxy-nonadecadiin-(10,12)-säure-(1) (II)

Es werden 3,6 g IV in wässrigem Methanol mit 0,8 g NaOH in das Na-Salz überführt. Zu dieser Lösung gibt man 4 ml 50 %iges, wässriges Äthylamin, 50 mg Cu(I)Cl, 300 mg $NH_2OH \cdot HCl$ und 5 ml Methanol. Zu dieser Suspension tropft man unter Stickstoff eine Lösung von 4,1 g III und 3 ml Dimethylformamid. Die Zugabe erfolgt unter Rühren und Rückfluß im Zeitraum von 10 Minuten. Nach kurzem Aufschäumen, das mit einem Farbumschlag von grün nach blau verbunden ist, steigt die Temperatur der Lösung sprunghaft an. Man rührt bei 30° noch eine halbe Stunde, versetzt mit verd. HCl und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und darauf mit Alkali ausgezogen. Die alkalische Lösung säuert man an und nimmt das ausgefallene Produkt in Äther auf. Nach dem Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers im Vak. verbleibt ein Öl, das außer II nicht umgesetztes IV enthält. Letztere wird durch frakt. Hochvak.-Dest. bei 120 - 140° / 0,07 Torr annähernd quantitativ abgetrennt (Vorl. 0,9 g). Der Rückstand destilliert bei 200 - 210° / 0,1 Torr.

n_D^{21} = 1,4985; Ausb.: 3,6 g (58,8 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3250 (-OH), 1120 (-CHOH-), 2220 (-C≡C-), 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$), 1700 (-C=O-), 1020 (-C-O-), - (-C≡CH) cm^{-1}

$C_{19}H_{30}O_3$	(306,45)	Ber.	C	74,46	H 9,87
		Gef.	C	74,83	H 10,04

Nonadecadien-(10-trans,12-trans)-diol-(1,15) (VI)

Eine Suspension von 0,2 g $LiALH_4$ in 30 ml abs. Äther wird unter Rückfluß mit einer Lösung von 3,5 g II in 5 ml Äther tropfenweise versetzt. Es entsteht ein fester Brei, der durch kräftiges Rühren allmählich dünnflüssiger wird. Man erwärmt zum Sieden und kocht unter Rühren 8 Stunden. Danach wird mit wenigen ml Wasser zersetzt und mit verd. H_2SO_4 gewaschen. Die ätherische Lösung wäscht man mit viel verd. KOH und anschließend mit Wasser. Das Trocknen erfolgt mit Na_2SO_4. Man dampft im Vak. den Äther ab und erhält einen viskosen Rückstand. Diesen destilliert man bei 178 - 179°/0,05 Torr und erhält ein farbloses Öl mit dem n_D^{19} = 1,4986. Ausb: 2,1 g (72,9 % d.Th.)

IR-Spektrum: 3300 (-OH), 1125 (-CHOH-), 1050 ($-CH_2OH$)
955 (-CH=CH-trans,trans), 720 ($-(CH_2)_{n>4}$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,9 mμ

$C_{19}H_{36}O_2$ (296,50)	Ber.	C	76,97	H	12,24
	Gef.	C	77,22	H	11,79

1,15-Diacetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans) (VII)

Es werden 1,9 g VI zu einer Lösung von 3 ml Pyridin in 15 ml abs. Benzol gegeben. Unter Eiskühlung versetzt man diese Lösung tropfenweise mit 1,3 ml Acetylchlorid. Danach wird unter Rühren und Rückfluß in N_2-Atmosphäre 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der entstandene Kristallbrei mit verd. HCl gewaschen und mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wäscht man mit Wasser neutral, trocknet und dampft im Vak. das Lösungsmittel ab. Durch frakt. Dest. bei 185 - 190°/0,04 Torr werden 1,7 g eines farblosen Öls erhalten.
n_D^{21} = 1,4750 ; Ausb.:69,76 % d. Th.)

IR-Spektrum: - (-OH), 1710 (-C=O), 1230 (-C=O),
1020(-C-O), 955 (-CH=CH-trans,trans),
725($-(CH_2)_{n>4}$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,2 mμ

$C_{23}H_{40}O_4$	(380,57)	Ber.	C 72,59	H	10,59
		Gef.	C 73,01	H	10,45

15-Acetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans)-ol-(1)

(trans,trans-I)

1,7 g VII löst man in 5 ml Äthanol und versetzt mit wässriger KOH, die aus 0,3 g KOH und 1,25 ml H_2O besteht. Das Gemisch wird unter Rückfluß und Stickstoff 2 Stunden gekocht. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Äther aus und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird der Äther im Vak. abgedampft. Die verbleibende viskose Flüssigkeit wird im Hochvak. der frakt. Dest. unterworfen. Die mittlere Fraktion mit dem Siedebereich von 190 - 195° /0,08 Torr hat einen n_D^{23} = 1,4915. Ausb.: 1,2 g (79,38 % d. Th.)

IR-Spektrum : 3300 (-OH), - (-CHOH-), 1050 ($-CH_2OH$), 1725 (-C=O), 1240 (-C=O), 955 (-CH=CH- trans,trans), 1020 (-C-O) 720 ($-(CH_2)_{n>4}$)

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,4 mμ

$C_{21}H_{38}O_3$	(338,54)	Ber.	C 74,51	H	11,31
		gef.	C 74,48	H	11,39

15-Hydroxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-säure-(1) (VIII)

1,43 g II werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 100 mg Lindlars Katalysator ohne Wasserstoff geschüttelt. Den verbrauchten Katalysator filtriert man ab und ersetzt ihn durch frischen. Die Suspension wird an eine Hydrierapparatur geschlossen und annähernd bis zum theoretischen H_2-Verbrauch mit Wasserstoff geschüttelt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Methanol im Vak. abgedampft.

Den Rückstand nimmt man mit Äther auf, trocknet und destilliert im Vak. das Lösungsmittel wieder ab. Durch frakt. Dest. bei 200 - 205° / 0,07 Torr wird ein hellgelbes Öl mit dem n_D^{24} = 1,4771 erhalten.
Ausb.: 1,15 g (79,41 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3300 (-OH), 1700 (-C=O), 1120 (-CHOH-), 1030 (-C-O), 720 ($-(CH_2)_{n>4}$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 234,3 mμ

$C_{19}H_{34}O_3$ (310,48) Ber. C 73,50 H 11,04
Gef. C 73,30 H 10,91

Nonadecadien-(10-cis,12-cis)-diol-(1,15) (IX)

Zu einer Suspension von 300 mg $LiAlH_4$ in 20 ml Äther tropft man 830 mg VIII, die man in 5 ml abs. Äther gelöst hat. Es wird unter Rückfluß 3 Stunden gekocht, mit Wasser zersetzt und wie üblich ausgeäthert. Mit verd. H_2SO_4 läßt sich der Rückstand vollständig in Lösung bringen. Die ätherische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Destillieren im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die frakt. Dest. bei 165 - 170° / 0,04 Torr ergibt ein farbloses Öl vom n_D^{20} = 1,4783.
Ausb.: 650 mg (81,96 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3300 (-OH), 1120 (-CHOH-), 1050 ($-CH_2OH$), 720 ($-(CH_2)_{n>4}$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 234,0 mμ

$C_{19}H_{36}O_2$ (296,50) Ber. C 76,97 H 12,24
Gef. C 77,08 H 12,93

15-Acetoxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)

(cis,cis-I)

Man löst 510 mg IX in 5 ml abs. Benzol, versetzt diese Lösung mit 1 ml. abs. Pyridin und läßt unter Eiskühlung 0,4 ml Acetylchlorid zutropfen. Nun wird 4 Stunden am Rückflußkühler unter N_2 -Atmosphäre gekocht. Es wird mit Äther aufgenommen, mit verd. HCl und Wasser gewaschen, neutralisiert, getrocknet und wie üblich das Lösungsmittel im Vak. abgedampft. Man erhält 370 mg (56,61 % d. Th.) der Diacetoxy-Verbindung X.
$K_{p\ 0,03\ Torr}$, 175 - 178°; n_D^{22} = 1,4602 .
Die gesamte Ausbeute von X (370 mg) wird mit einer Lösung von 64,4 mg KOH, 0,3 ml Wasser und 2 ml Äthanol bei Siedetemperatur im Laufe von 2 Stunden partiell verseift. Es wird wie bei trans,trans-I aufgearbeitet.
Ausb.: 250 mg (76,00 % d. Th.)
$Kp_{0,04\ Torr}$ 165 - 170°; n_D^{25} = 1,4694 .
IR-Spektrum: 3300 (-OH), - (-CHOH-), 1050 ($-CH_2OH$), 1710 (-C=O), 1240 (-C=O), 1020 ($-(CH_2)_{n>4}$)cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 233,4 mμ

$C_{21}H_{38}O_3$ (338,54) Ber. C 74,51 H 11,31
Gef. C 74,03 H 11,90

2. Synthese von Stereo-Isomeren des 13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1)

1-Brom-hexan-ol-(2) (XII)

Es werden 42 g Hexen-(1) mit einer Lösung von 92 g N-Brom-succinimid in 600 ml Wasser unter Zusatz von einigen ml Eisessig etwa eine Stunde geschüttelt. Man arbeitet unter Luftabschluß und Eiskühlung. Das spezifisch schwerere XII setzt sich am Boden des Gefäßes ab.

Man trennt im Scheidetrichter die organische von der wässrigen Phase. Letztere wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherfraktionen werden mit der organischen Phase aufgearbeitet. Man wäscht mit Bicarbonatlösung und Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und dampft das Lösungsmittel im Vak. ab. Durch frakt. Dest. bei 90 - 91° /11 Torr erhält man ein farbloses Öl mit dem n_D^{20} = 1,4771. Ausb.: 66 g (73,9 d, Th.)

1-Brom-2-2'-tetrahydropyranyloxy-hexan (XIII)

Unter Eiskühlung werden 55 g XII mit 30 g 2,3-Dihydropyran versetzt. Durch Zusatz einiger Tropfen HCl_c. wird die saure Katalyse erhöht. Nach der Wärmeentwicklung läßt man 2 - 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Mit einigen Körnchen NaOH wird neutralisiert. Nicht umgesetztes Dihydropyran wird im Vak. abgedampft und der Rückstand über wenig K_2CO_3 bei 109 - 111° / 1 Torr destilliert. n_D^{20} = 1,4748 Ausb.: 63 g (78,2 % d. Th.)

$C_{11}H_{21}BrO_2$ (265,21)	Ber.	C	49,82	H	7,98	Br 3013
	Gef.	C	49,93	H	7,87	Br 30,01

7-Brom-heptan-ol-(1) (XIV)

Man gibt 32 g Heptan-diol-(1,7) von n_D^{22} = 1,4525 zusammen mit 28 ml 63 %iger wässriger HBr in einen 250 ml Flüssigkeitsextraktor und perforiert in 18 Stunden mit Ligroin bei 80°.

Das Lösungsmittel wird im Vak. verdampft, zurück bleibt ein gelbliches Öl, das bei 110° /1Torr destilliert. n_D^{23} = 1,4808 Ausb.: 3,7 g (78,5 % d. Th.)

7-Brom-1-2'-tetrahydropyranyloxy-heptan (XV)

37 g XIV werden im Überschuß mit 20 g 2,3-Dihydropyran versetzt. Dazu gibt man unter Kühlung einige Tropfen HCl_c, rührt gut um und läßt nach der Wärmeentwicklung einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen.

Nun wird wie üblich aufgearbeitet. Die Hauptfraktion destilliert bei 134 - 137° / 1 Torr. n_D^{22} = 1,4772; Ausb.: 45 g (85 % d. Th.)

$C_{12}H_{23}BrO_2$ (279,24) Ber. C 51,62 H 8,30 Br 28,62
Gef. C 52,02 H 8,41 Br 29,02

1-2'-Tetrahydropyranyloxy-nonin-(8) (XVI)

In 600 ml flüssiges NH_3 leitet man bis zur Sättigung trocknes Acetylen ein und fügt dann in Anteilen 10 g Na hinzu. Das Einleiten des Acetylenstroms wird unter Rühren so lange fortgesetzt, bis sich das gesamte Metall zu farblosem Na-Acetylen umgesetzt hat. Nun wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 60 g XV in 300 ml abs. Dimethylformamid eingetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde stehen und verdampft dann das restliche NH_3 fl. mittels eines Wasserbades von Zimmertemperatur. Hat das Reaktionsgemisch diese Temperatur angenommen, wird im Wasserbad weiter auf 50° erwärmt. Man läßt unter Rühren eine Stunde reagieren und dann abkühlen. Nun setzt man 20 g NH_4Cl und danach etwa 200 ml Wasser hinzu. Es wird mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherfraktionen werden gewaschen und getrocknet. Die Lösung wird filtriert und im Vak. eingedampft. Die Hauptfraktion destilliert bei 98 - 101° / 0,05 Torr.
n_D^{23} = 1,4581 ; Ausb.: 42,3 g (87,6 % d. Th.)
Die Beilsteinprobe zeigt kein Halogen, alle Operationen werden unter N_2 durchgeführt.

IR-Spektrum: 3300 (-C≡CH), 2110 (-C≡C-), 1000 - 1350 (Banden des Tetrahydropyranyl-Ringes) 722 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

$C_{14}H_{24}O_2$ (224,35) Ber. C 74,96 H 10,78
Gef. C 74,53 H 10,88

1-2'-Tetrahydropyranyloxy-heptadecadiin-(8,10)-ol-(13) (XVII)

In 20 ml Methanol werden 2,9 g XVI, 40 mg CuCl, 200 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 4 ml 50 %iges wässriges Äthylamin gelöst. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise 3,6 g III unter N_2 und Rühren bei 20°. Diese Lösung wird kurz auf 40° erwärmt und nach Abkühlung aufgearbeitet. Dann äthert man aus, vereinigt die Ätherfraktionen und wäscht diese mit Wasser, bis sie neutral sind. Es wird mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvak. verdampft, der Rückstand im Hochvak. bei 0,1 Torr destilliert. Etwa 1/3 der Menge ist nicht umgesetzte Ausgangssubstanz. Diese geht als Vorlauf über. Die Hauptfraktion destilliert bei 176 - 178° / 0,1 Torr.
n_D^{20} = 1,5108 ; Ausb.: 2,9 g (64,4 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3350 (-OH), 1120 (-CHOH-), 2250 (-C≡C-), 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

$C_{22}H_{36}O_3$	(348,51)	Ber.	C 75,82	H	10,42
		Gef.	C 75,23	H	10,46

Heptadecadiin-(8,10)-diol-(1,13) (XVIII)

Man löst 2,9 g XVII in 50 ml Methanol und versetzt mit 15 ml verd. H_2SO_4. Diese Lösung bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird mit wässriger Bicarbonatlösung neutralisiert und diese Lösung mit wenig Aktivkohle aufgekocht und filtriert. Das schwach gelbliche Filtrat wird im Vak. vom Lösungsmittel befreit und bei 178 - 182° / 0,05 Torr destilliert.
n_D^{21} = 1,5081; Ausb.: 2,1 g (95,4 % d. Th.)

Nonin-(8)-ol-(1) (XX)

2,2 g XVI werden in 50 ml Methanol gelöst und durch Zugabe von 10 ml verd. H_2SO_4 hydrolysiert. Bei Zimmertemperatur läßt man das Gemisch über Nacht stehen. Dann wird mit Bicarbonat neutralisiert, der überschüssige Alkohol im Vak. verdampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach Waschen und Trocknen der Lösung wird der Äther im Vak. verdampft und der Rückstand bei 66°/0,05 Torr destilliert.

n_D^{20} = 1,4552; Ausb.: 1,2 (87,4 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 3300 (-C≡CH), 2120 (-C≡C-), 1060 ($-CH_2OH$), 720 ($-(CH_2)_{n>4}-$)

$C_9H_{16}O$ (140,22)	Ber.	C	77,10	H	11,52	
	Gef.	C	76,9	H	11,6	

1-Brom-4-acetoxy-octin-(1) (XXI) aus III

Es werden 2,05 g III in 20 ml abs. Benzol gelöst und mit 1 g abs. Pyridin versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren wird tropfenweise mit 0,86 g Acetylchlorid versetzt. Danach wird unter Rückfluß 3 Stunden zum Sieden erhitzt und fortwährend gerührt. Nach dem Erkalten nimmt man mit Äther auf und wäscht mit verd. HCl und Wasser. Die neutrale Lösung wird getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. verdampft. Der Rückstand ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 65 - 67°/0,07 Torr destilliert.

n_D^{22} = 1,4685, Ausb.: 2,3 g (93,2 % d. Th.)

IR-Spektrum: 2200 (-C≡C-), 1710 (-C=O), 1230 (-C-O), 1020 (-C-O) cm^{-1}

$C_{10}H_{15}BrO_2$ (247,15)	Ber.	C	48,60	H	6,13	Br	32,33
	Gef.	C	49,35	H	6,66	Br	31,94

13-Acetoxy-heptadecadiin-(8,10)-ol-(1) (XXII)

Man löst in 5 ml Methanol 500 mg XX, 0,5 ml Äthylamin (50 %ig), 5 mg Cu(I)Cl und 30 mg $NH_2OH \cdot HCl$. Unter kräftigem Rühren und N_2-Atmosphäre werden 625 mg XXI in methanolischer Lösung hinzugetropft. Die Temperatur hält man unter 20°. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Die mittlere Fraktion destilliert bei 196 - 198° / 1 Torr. n_D^{19} = 1,4924; Ausb.: 250 mg (32,3 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3450 (-OH), 2260 (-C≡C-), 1750 (-C=O), 1240 (-C=O), 1030 (-C-O), 730($-(CH_2)_{n>4}-$)cm^{-1}

$C_{19}H_{30}O_3$ (306,43) Ber. C 74,48 H 9,86
Gef. C 73,52 H 9,84

4-Acetoxy-octin-(1) (XXIII)

Zu einer Lösung von 10,2 g V in 150 ml Benzol gibt man 10 ml abs. Pyridin. Dazu werden unter Eiskühlung und Rühren 7 g Acetylchlorid getropft. Dieses Gemisch erhitzt man 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden und arbeitet wie üblich auf. Das Produkt destilliert bei 92 - 96° / 23 Torr;
n_D^{20} = 1,4385, Ausb.: 10,3 g (75,8 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3250 (-C≡CH), 2100 (-C≡C-), 1960 (C=C=C) 1725 (-C=O), 1240 (-C=O), 1030 (-C-O) cm^{-1}

1-Brom-4-acetoxy-octin-(1) (XXI) aus XXIII

Man bereitet eine Hypobromitlösung aus 2 g NaOH, 5 ml H_2O, 10 g Eis und 1,1 ml Brom. Zu dieser Lösung gibt man 2,3 g XXIII und 4 ml Äther.

Die Mischung wird eine Stunde unter Eiskühlung geschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. (Rohprodukt: n_D^{21} = 1,4445), nach frakt.Dest. 64 - 66° / 0,06 Torr
n_D^{23} = 1,4680 ; Ausb.: 350 mg (10,36 %)

IR-Spektrum: 2200 (-C≡C-), 1720 (-C=O), 1240 (-C-O), 1020 (-C-O) cm^{-1}

Heptadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1.13) (XXIV)

In 30 ml Methanol werden 2,1 g XVIII gelöst und mit 0,2 g Lindlar-Katalysator geschüttelt. Nach Stehenlassen über Nacht wird der Katalysator angetrennt und durch 150 mg frischen ersetzt. Die Suspension wird in eine Schüttelente gegeben und annähernd bis zum theoretischen H_2 - Verbrauch hydriert. Man filtriert ab und arbeitet auf. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, wird der Rückstand im Hochvak. fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion geht bei 153 - 156° / 0,05 Torr über.
n_D^{22} = 1,4811 ; Ausb.: 1,7 g (79,8 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3350 (-OH), 1125 (-CHOH-), 1060 ($-CH_2OH$) 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 234,8 mμ

$C_{17}H_{32}O_2$ (268,45) Ber. C 76,06 H 12,01
Gef. C 75,32 H 12,31

1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis) (XXV)

Es wird eine Lösung aus 10 ml abs. Benzol, 2 ml abs. Pyridin und 1,3 g XXIV hergestellt. Unter Rühren und Eiskühlung wird tropfenweise mit 1 ml Acetylchlorid versetzt.

Man erwärmt zum Sieden und rührt unter Rückfluß und N_2-Atmosphäre etwa 3 Stunden. Dann wird mit Äther extrahiert, neutral gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel zieht man im Vak. ab und destilliert den Rückstand im Hochvak. bei 148 - 152° /0,04 Torr.
n_D^{24} = 1,4578 ; Ausb.: 1,45 g (85,1 % d. Th.)

IR-Spektrum: - (-OH), 1740 (-C=O), 1240 (-C=O), 1025 (-C-O), 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 233,7 mμ

$C_{21}H_{36}O_4$	(352,52)	Ber.	C 71,55	H	10,30
		Gef.	C 70,70	H	10,50

13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)

(cis,cis-XIX) aus XXV

1,45 g XXV werden in 4 ml Äthanol gelöst und mit einer Lösung, die aus 240 mg KOH und 1,2 ml Wasser besteht, versetzt. Es wird zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden partiell verseift. Man arbeitet wie üblich auf. Hauptfraktion $Kp_{0,04\ Torr}$ 154 - 156°;
n_D^{24} = 1,4668 ; Ausb.: 1,21 g (94,6 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3450 (-OH), 1740 (-C=O), 1240 (-C=O), 1020 (-C-O) 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 233,6 mμ

$C_{19}H_{34}O_3$	(310,49)	Ber.	C 73,50	H	11,03
		Gef.	C 73,38	H	11,33

13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) (cis,cis-XIX) aus XXII

Man löst 220 mg in 4 ml Methanol und gibt etwa 50 mg Lindlar-Katalysator hinzu. Man schüttelt wie üblich ohne Wasserstoffzufuhr gut durch und filtriert den Katalysator ab. Letzterer wird durch 50 mg frischen ersetzt und die Hydrierung bis zum theoretischen H_2-Verbrauch durchgeführt. Es wird wie üblich aufgearbeitet. Die Dest. des Produktes erfolgt bei 160 - 162° / 0,1 Torr.
n_D^{20} = 1,4676 ; Ausb.: 182 mg (81,8 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3450 (-OH), 1730 (-C=O), 1240 (-C=O), 1020 (-C-O), 730 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

$C_{19}H_{34}O_3$ (310,49) Ber. C 73,50 H 11,03
Gef. C 73,3 H 11,3

Heptadecadien-(8-trans,10-trans)-diol-(1,13) (XXVI)

Es werden 2 g XVIII zu einer Lösung von 0,5 g $LiAlH_4$ in 20 ml abs. Äther gegeben. Nach anfänglichem Rühren und Kühlen wird auf Siedetemperatur erhitzt und unter Rückfluß gekocht. Nach 6 Stunden zersetzt man mit wenig Wasser, dann mit verd. H_2SO_4 und nimmt in Äther auf. Die ätherische Lösung wird wie üblich mehrmals gewaschen, getrocknet und schließlich im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die frakt. Dest. des Rückstandes erfolgt bei
175 - 177° / 0,2 Torr
n_D^{22} = 1,4988 ; Ausb.: 1,8 g (88,7 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 1130 (-CHOH-), 1060 (CH_2OH), 955 (-CH=CH-trans,trans), 725 ($-(CH_2)_{n>4}$)cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,8 mμ

$C_{17}H_{32}O_2$ (268,45) Ber. C 76,06 H 12,01
Gef. C 76,17 H 11,42

1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(8-trans,10-trans) (XXVII)

Man löst 1,2 g XXVI in 15 ml abs. Benzol und fügt 2 ml abs. Pyridin hinzu. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 1 ml Acetylchlorid versetzt. Unter Rückfluß und N_2 - Atmosphäre erwärmt man 2 Stunden zum Sieden und arbeitet dann wie üblich auf. Die Dest. des Rückstandes erfolgt im Hochvak. bei 170 - 173° / 0,05 Torr.

n_D^{21} = 1,4721 ; Ausb.: 1,33 g (84,5 % d. Th.)

IR-Spektrum: -(-OH), 1720 (-C=O), 1230 (-C=O), 1020 (-C-O), 955 (-CH=CH-trans,trans), 730 (-$(CH_2)_{n>4}$-) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,7 mμ

13-Acetoxy-heptadecadien-(8-trans,10-trans)-ol-(1) (trans,trans-XIX)

1,08 g XXVII werden in 4 ml Äthanol gelöst. Diese Lösung versetzt man mit verdünnter KOH, bestehend aus 140 mg KOH in 1,2 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden erhitzt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht, dann wird wieder aufgearbeitet. Das Lösungsmittel dampft man im Vak. ab, den Rückstand destilliert man wie üblich im Vak. der Ölpumpe. Die Hauptfraktion wird bei 177 - 179° / 0,15 Torr erhalten.

n_D^{20} = 1,4843 ; Ausb.: 770 mg (81,2 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3450 (-OH), 1050 (-CH_2OH), 1730 (-C=O), 1240 (-C=O) 1020 (-C-O), 955 (-CH=CH-trans,trans), 725 (-$(CH_2)_{n>4}$-) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,5 mμ

$C_{19}H_{34}O_3$	(310,49)	Ber.	C	73,50	H	11,03
		Gef.	C	74,09	H	10,71

3. Synthese von Stereo-Isomeren des 12-Acetoxy-pentadecadien-(8,10)-ol-(1)

1-Brom-hexin-(1)-ol-(3) (XXXI)

Man fügt 9,82 g XXXIV mit einem n_D^{23} = 1,4344 zu einer Hypobromitlösung, die aus 25 ml 10n NaOH, 50 g Eis und 5.5 ml Brom hergestellt wird. Die Suspension wird unter Eiskühlung 10 Minuten geschüttelt. Das XXXI scheidet sich am Boden des Gefäßes ab. Es werden 10 ml Äther hinzugegeben, das Schütteln wird fortgesetzt, nach 5 Minuten arbeitet man wie üblich auf. Nach frakt. Dest. bei 55° / 0,2 Torr erhält man 13 g des widerlich süß riechenden XXXI.
n_D^{25} = 1,4889; Ausb.: 73,4 % d. Th.

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 2200 (-C≡C-), 1120 (-CHOH-)cm^{-1}

C_6H_9OBr	(177,05)	Ber.	C	40,71	H	5,12	Br	45,15
		Gef.	C	40,81	H	5,17	Br	44,76

1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadiin-(8,10)-ol-(12)

(XXXII)

In 20 ml Methanol werden gelöst: 11,2 g XVI, 9,5 ml Äthylamin (50 %ig), 5 ml Dimethylformamid, 100 mg Cu(I)Cl und 250 mg $NH_2OH \cdot HCl$. Unter kräftigem Rühren und N_2 - Atmosphäre läßt man 9 g XXXI zutropfen.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches liegt anfangs bei 20°, sie steigt durch die Reaktionswärme schnell über 40°. Nach Abkühlung wird wie üblich aufgearbeitet. Die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte gehen als Vorläufe über und können durch frakt. Destillation zurückgewonnen werden. Das Reaktionsgemisch destilliert bei 168 - 170° / 0,2 Torr.
n_D^{20} = 1,5125 ; Ausb.: 4,2 g (25,8 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 2250 (-C≡C-), 1120 (-CHOH)
730 $(-(CH_2)_{n>4}-)cm^{-1}$

$C_{20}H_{32}O_3$ (320,46) Ber. C 74,94 H 10,07
Gef. C 74,01 H 10,00

Pentadecadiin-(8,10)-diol-(1,12) (XXXIII)

8 g XX werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 21 ml 50 %igem Äthylamin versetzt. Dazu gibt man 5 ml einer wässrigen Lösung, die 180 mg Cu(I)Cl und 450 mg $NH_2OH \cdot HCl$ enthält. Unter kräftigem Rühren, Eiskühlung und N_2 - Atmosphäre versetzt man tropfenweise mit 11 g XXXI. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich trotz Kühlung und färbt sich allmählich blau. Nach einer halben Stunde wird wie üblich aufgearbeitet. Die Dest. des Rückstandes ergibt etwa 1 g Vorlauf, bestehend aus nicht umgesetztem Ausgangsprodukt. Das Reaktionsprodukt dest. bei 170 - 173° / 0,05 Torr.
n_D^{17} = 1,5162 ; Ausb.: 9,2 g (68,4 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3350 (-OH), 2250 (-C≡C-), 1110 (-CHOH-)
1030 $(-CH_2OH)$, 730 $(-(CH_2)_{n>4}-)$ cm^{-1}

$C_{15}H_{24}O_2$ (236,34) Ber. C 76,26 H 10,23
Gef. C 76,1 H 10,2

1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(12) (XXXV)

Man löst 1,4 g XXXII in 15 ml Methanol und fügt etwas Aktivkohle hinzu. Die Mischung wird erwärmt, geschüttelt und nach 5 Minuten abfiltriert. Das Filtrat wird mit 200 mg Lindlar-Katalysator wie üblich ausgeschüttelt. Die Hydrierung erfolgt mit 100 g frischen Katalysator. Nun wird aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt bei 160 - 165° / 0,2 Torr destilliert.
n_D^{19} = 1,4950 ; Ausb.: 1.1 g (77,4 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 1125 (-CHOH), 720 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 233,2 mμ
λ_{max} = 257,5; 267,3; 278,2 mμ

$C_{20}H_{36}O_3$ (324,49) Ber. C 74,03 H 11,18
Gef. C 74,24 H 11,38

Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12) (XXIX)
aus XXXV

2,5 g XXXV werden in 25 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wird mit 12 ml verd. H_2SO_4 versetzt und schwach erwärmt. Das Reaktionsgemisch läßt man über Nacht stehen und arbeitet dann auf. Das hydrolysierte Produkt destilliert bei 144 - 147° / 0,05 Torr.
n_D^{20} = 1,4892; Ausb.: 1,7 g (92,0 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3450 (-OH), 1125 (-CHOH-), 1060 ($-CH_2OH$) 730 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 232,0 mμ
λ_{max} = 267 und 277 mμ

$C_{15}H_{28}O_2$ (240,37) Ber. C 74,94 H 11,76
Gef. C 75,7 H 12,0

Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12) (XXIX)

aus XXXIII

In 30 ml Methanol werden 2,5 g XXXIII gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 200 mg Lindlar-Katalysator und schüttelt. Der Katalysator wird abfiltriert und durch frischen ersetzt. Dann wird hydriert und das Hydrierungsprodukt wie üblich aufgearbeitet und im Vak. bei 150 - 152° / 0,1 Torr destilliert.
n_D^{24} = 1,4882 ; Ausb.: 1,95 g (76,8 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 1120 (-CHOH-), 1060 ($-CH_2OH$)
730 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 232,6 mμ

1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis) (XXXVI)

1,9 g XXIX werden in 20 ml abs. Benzol gelöst, mit 3 ml abs. Pyridin, in der Kühle tropfenweise mit 1,4 ml Acetylchlorid versetzt. Anfangs wird gekühlt, dann unter Rückfluß und N_2-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Es wird wie üblich aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt bei 136 - 138° / 0,05 Torr fraktioniert destilliert.
n_D^{22} = 1,4654; Ausb.: 1,6 g (74,2 % d. Th.)

IR-Spektrum: ~ (-OH), 1720 (-C=O), 1230 (-C=O), 1020 (-C-O), 730 (-(CH_2) n>4-) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 232,7 mμ
λ_{max} = 257,9, 267,7, 278,3 mμ

$C_{19}H_{32}O_4$ (324,45) Ber. C 70,33 H 9,94
Gef. C 69,7 H 9,9

12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)
(cis,cis-XXVIII)

Eine Lösung von 1,4 g XXXVI in 5 ml Äthanol wird mit verd. KOH, bestehend aus 275 mg KOH und 1,7 ml Wasser, versetzt und unter Rückfluß und N_2 - Atmosphäre 2 Stunden gekocht. Es wird wie üblich aufgearbeitet und das Produkt in Fraktionen destilliert. Die erste und Hauptfraktion geht bei 138 - 140° / 0,05 Torr über.
n_D^{22} = 1,4798 ; Ausb.: 0,8 g (65,8 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3500 (-OH), 1740 (-C=O), 1250 (-C=O), 1060 (-CH_2OH), 1025 (-C-O), 720 (-$(CH_2)_{n>4}$-) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max}= 233,0 mμ
λ_{max}= 257,6, 267,4, 278,2 mμ

$C_{17}H_{30}O_3$ (282,41) Ber. C 72,30 H 10,71
Gef. C 71,1 H 11,3

Pentadecadien-(8-trans,10-trans)-diol-(1,12) (XXX)
aus XXXII

0,7 g XXXII löst man in 10 ml abs. Äther und tropft zu einer Suspension von 0,3 g $LiAlH_4$ in 10 ml abs. Äther. Es wird 6 Stunden unter Rückfluß gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt mit dem n_D^{20} = 1,4938 wird in 6 ml Methanol gelöst und mit 3 ml verd. H_2SO_4 versetzt. Man erwärmt auf 50° und läßt eine Stunde reagieren. Dann wird neutralisiert, das Methanol im Vak. abdestilliert und wie üblich aufgearbeitet. Man destilliert das Hydrolysat im Vak. . Nach einem geringen Vorlauf destilliert die Hauptfraktion bei 169 - 172° / 0,1 Torr.
n_D^{19} = 1,5029; Ausb.: 450 mg (85,7 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3300 (-OH), 1120 (-CHOH-), 1060 ($-CH_2OH$), 955 (-CH=CH-trans,trans), 725 ($-(CH_2)_{n>4}$)cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,5 mμ
λ_{max} = 267, 277 mμ

Pentadecadien-(8-trans,10-trans)-diol-(1,12) (XXI)
aus XXXIII

Es werden 3 g XXXIII in 15 ml abs. Äther gelöst und tropfenweise zu einer Suspension von 0,5 g $LiAlH_4$ in 25 ml abs. Äther gegeben. Dabei wird gerührt und anschließend unter Rückfluß 6 Stunden gekocht. Man arbeitet wie üblich auf und destilliert das Produkt fast ohne Vorlauf bei 160 - 162° / 0,05 Torr.
n_D^{21} = 1,4989; Ausb.: 2,2 g (72,2 % d. Th.)

IR-Spektrum: 3300 (-CH), 1125 (-CHOH-), 1060 ($-CH_2OH$), 955 (-CH=CH-trans,trans), 720 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,3 mμ

$C_{15}H_{28}O_2$ (240,37) Ber. C 74,94 H 11,76
Gef. C 75,0 H 11,2

1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans) (XXXVIII)

Man löst 1,81 g XXX in 20 ml abs. Benzol, gibt 3 ml abs. Pyridin hinzu und versetzt unter Rühren und N_2-Atmosphäre in der Kälte tropfenweise mit 1,4 ml Acetylchlorid. Nach der Zugabe wird zum Sieden erhitzt und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man arbeitet wie üblich auf und destilliert die Hauptfraktion bei 157 - 159° / 0,05 Torr.
n_D^{22} = 1,4718; Ausb.: 1,95 g (79,8 % d. Th.)

IR-Spektrum: 1720 (-C=O), 1230 (-C=O), 1020 (-C-O),
950 (-CH=CH-trans,trans)
730 (-$(CH_2)_{n>4}$-) cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,7 mμ
λ_{max} = 267, 277 mμ

$C_{19}H_{32}O_4$ (324,45) Ber. C 70,33 H 9,94
Gef. C 70,3 H 9,5

12-Acetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol-(1)
(trans,trans-XXVIII)

1,71 g XXXVIII werden in 7 ml Äthanol gelöst und mit einer Lösung, die aus 325 mg KOH und 2 ml H_2O besteht, versetzt. Unter Stickstoff und Rückfluß wird die Lösung 2 Stunden gekocht und das Verseifungsprodukt wie üblich aufgearbeitet.

Die Destillation im Vakuum ergibt ein Öl vom n_D^{22} = 1,4908, dessen erste und Hauptfraktion bei 157 - 160°/0,1 Torr übergeht. Ausb.: 1,03 g (69,2 % d.Th.)

IR-Spektrum: 3300 (-OH), 1710 (-C=O), 1230 (-C=O), 1050 ($-CH_2OH$), 1015 (-C-O), 955 (-CH=CH-trans,trans), 730 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}.

UV-Spektrum: λ_{max} = 227,7 mμ
λ_{max} = 267, 277 mμ

$C_{17}H_{30}O_3$(282,41) Ber. C 72,30 H 10,71
Gef. C 72,5 H 10,6

4. Synthese von ungesättigten Fettalkoholen des Typs 12-Acyloxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1)

1,12- Diformoxy-octadecen-(9-cis) (XLI)

1,4 g XL werden mit 1,5 g Ameisensäure und 0,7 g P_2O_5 im Überschuß versetzt. Man läßt 24 Stunden bei Zimmertemperatur reagieren, zersetzt mit Wasser und neutralisiert mit Bicarbonat. Man ätherт aus, wäscht die Ätherfraktionen und trocknet. Dann wird das Lösungsmittel im Vak. verdampft und der Rückstand bei 155 - 158° / 0,05 Torr destilliert.
n_D^{23} = 1,4554 ; Ausb.: 740 mg

IR-Spektrum: 1750 (-C=O), 1180 (-O-CHO), 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}.

12-Formoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XLII)

Man löst 570 mg XLI in 3 ml Äthanol und versetzt mit einer Lösung von 107 mg KOH in 0,8 ml. Wasser, Es wird 2 Stunden unter Rückfluß in der Siedehitze verseift.

Dann wird wie üblich aufgearbeitet. Die Hauptfraktion destilliert bei 162 - 164°/0,08 Torr.
n_D^{25} = 1,4637 , Ausb.: 340 mg.

IR-Spektrum: 3350 (-OH), 1740 (-C=O), 1180 (-O-CHO), 1050 ($-CH_2OH$), 730 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}.

1,12 Diacetoxy-octadecen-(9-cis) (XLIII)

wird nach der Methode von M. Jacobson aus 1,84 g XL durch Acetylierung erhalten und wie üblich aufgearbeitet. Kp. 160 - 162° /0,04 Torr ; n^{23} = 1,4521; Ausb.: 1,1 g

IR-Spektrum: 1740 (-C=O), 1240 ($-O-CO-CH_3$), 1030 (-C-O), 720 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}.

12-Acetoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XLIV) (Gyplure)

gewonnen durch partielle Verseifung von 830 mg XLIII. Kp bei 165 - 167° / 0,05 Torr ; n_D^{22} = 1,4615 ; Ausb: 410 mg.

IR-Spektrum : 3350 (-OH), 1720 (-C=O), 1240 ($-O-CO-CH_3$), 1050 ($-CH_2OH$), 1020 (-C-O-), 725 ($-(CH_2)_{n>4}$) cm^{-1}

1,12-Dipropoxy-octadecen-(9-cis)(XLV)

erhalten durch Acylierung von 1,4 g XL mit Propionsäurechlorid. Kp bei 174 - 176° /0,05 Torr;
n_D^{26} = 1,4531, Ausb.: 1,2 g

IR-Spektrum: 1750 (-C=O), 1190 ($-O-CO-C_2H_5$), 1020 (-C-O), 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

12-Propoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XLVI)

hergestellt aus 1,06 g XLV durch partielle Verseifung, Kp bei 167 - 168° / 0,05 Torr; n_D^{29} = 1,4591 ; Ausb.: 520 mg

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 1740 (-C=O), 1190 ($-O-CO-C_2H_5$) 1060 ($-CH_2OH$), 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

1,12-Dibutoxy-octadecen-(9-cis) (XLVII)

synthetisiert durch Acylierung von 1,5 g XL mit Buttersäurechlorid, Kp bei 180 - 182° / 0,05 Torr; n_D^{27} = 1,4528, Ausb. 1,3 g

IR-Spektrum: 1740(-C=O), 1190 ($-O-CO-C_3H_7$), 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

12-Butoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XLVIII)

gewonnen durch partielle Verseifung von 1,25 g XLVII. Kp bei 169 - 171° / 0,05 Torr. n_D^{29}= 1,4594; Ausb.: 690 mg

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 1730 (-C=O), 1190 ($-O-CO-C_3H_7$), 1060 ($-CH_2OH$), 725 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

1,12-Diisobutoxy-octadecen-(9-cis) (IL)

wird aus 1,4 g XL durch Acylierung mit Isobuttersäure - anhydrid unter Zusatz von Triäthylamin hergestellt. Kp bei 175 - 178°/0,05 Torr; n_D^{28} = 1,4488 ; Ausb.: 1,1 g

IR-Spektrum: 3500 (-OH schwach), 1740 (-C=O), 1200 ($-O-CO-CH(CH_3)C_2H_5$), 720 ($-(CH_2)_{n>4}-$) cm^{-1}

12-Diisobutoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (L)

dargestellt durch partielle Verseifung von 1,07 g IL.
Kp bei 168 - 170° / 0,05 Torr; n_D^{25} = 1,4595;
Ausb.: 650 mg

IR-Spektrum: 3450 (-OH), 1740 (-C=O),
1200 (-O-CO-CH(CH_3)C_2H_5),
1060 (-CH_2OH), 725 (-$(CH_2)_{n>4}$-) cm^{-1}

5. Partielle Hydrierung von cis,cis-XIX und cis,cis-XXVIII

12-Acetoxy-pentadecen-(8/10-cis)-ol-(1) (LI)

Es werden 460 mg cis,cis-XXVIII in 10 ml Methanol gelöst und unter Zusatz von 50 mg Lindlar-Katalysator partiell hydriert. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich.
Kp bei 145 - 147° / 0,05 Torr; n_D^{29} = 1,4566;
Ausb.: 320 mg

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 1730 (-C=O), 1240 (-C=O),
1060 (-CH_2OH), 1020 (-C-O),
730 (-$(CH_2)_{n>4}$-) cm^{-1}

13-Acetoxy-heptadecen-(8/10-cis)-ol-(1) (LII)

Man löst 520 mg cis,cis-XIX in 10 ml Methanol und hydriert partiell unter Zusatz von 50 mg Lindlars-Katalysator. Es wird wie üblich aufgearbeitet. Kp bei 154 - 156° / 0,05 Torr; n_D^{27} = 1,4558 ; Ausb.: 460 mg

IR-Spektrum: 3400 (-OH), 1730 (-C=O), 1240 (-C=O),
1050 (-CH_2OH), 1020 (-C-O), 730 (-$(CH_2)_{n>4}$-)cm^{-1}

V. Biologischer Versuchsteil

In diesem Versuchsteil sollen nur die wichtigsten Angaben zum Fang, Züchten und sonstigen Erwerb von Schmetterlingen gemacht werden. Auf die Aufbewahrung der Testtiere und die Durchführung der Tests wird etwas ausführlicher eingegangen. Zu den Verhaltenstests selbst ist zu sagen, daß sie bis auf einige kleine Änderungen so durchgeführt wurden, wie sie in der Literatur und Kapitel III beschrieben wurden.

Die zum Verhaltenstest weitgehend benutzten Schmetterlinge gehören der großen Gruppe der Spinner an. Diese Arten wurden deshalb gewählt, weil über sie im Verhältnis zu anderen Arten viel Untersuchungsmaterial vorliegt. Alle Freilandversuche wurden auf dem zum Biochemischen Institut der Freien Universität Berlin gehörenden Versuchsgelände im Berliner Grunewald durchgeführt. Die Labortests fanden ausschließlich in der biologischen Abteilung des Biochemischen Instituts der FU Berlin in der Grunewaldstr. statt.

1. Beschaffung der Testtiere *

Häufig ergeben sich bei der Beschaffung der Testtiere erhebliche Schwierigkeiten. Der einfachste Weg, der zu dem notwendigen Material führt, besteht darin, die Falter käuflich zu erwerben. Das ist aber nur in den seltensten Fällen möglich, da letztere eine nur kurze Lebenszeit haben und für einen längeren Transport ungeeignet sind. Ein anderer Weg ist der Kauf von Puppen. Auf diese Weise werden folgende Arten bezogen:
Euproctis chrysorrhoea L., Orgyia antiqua L., Anthereae pernyi, Bombyx mori L. und Lymantria dispar L.

Die Zucht von Puppen ist wesentlich einfacher als die von Raupen. Ferner können verschiedene Spinner, insbesondere Männchen, mit Fraßlockstoffen, Sexualduftstoffen und Mischlicht gefangen werden.

*Für die Beschaffung von Testtieren sei Herrn Dipl.-Chem. K. Nolde vielmals gedankt.

1.1 Zucht von Faltern aus Puppen

Die Zucht von Schmetterlingen aus Eiern oder Puppen ist die sicherste Methode, um stets genügend Testtiere zur Verfügung zu haben. Die Zucht aus Eiern ist manchmal mit großem Zeitaufwand und vielen Mühen verbunden, so daß sie am besten erfahrenen Entomologen überlassen werden sollte. Die Zucht aus Puppen ist verhältnismäßig einfach. Der größte Teil der hier benutzten Falter wird aus Puppen gezüchtet. Letztere werden einzeln in Petrischälchen aufbewahrt. Der Vorteil besteht darin, daß männliche und weibliche Tiere stets getrennt sind und sich nach dem Schlüpfen nicht begatten können. Sofern männliche und weibliche Tiere nicht schom im Imagostadium identifiziert werden, läßt man sie einzeln ausschlüpfen und unterscheidet sie im Falterstadium an ihren äußeren Merkmalen (Abb. 75,76,77). Die Weibchen werden stets von den Männchen getrennt in entfernt liegenden und dicht schließenden Räumen aufbewahrt, damit kein Duftstoff in die Nähe der Männchen gelangen kann.

1.2 Fang von Faltern

Sofern Weibchen oder die aus ihren Hinterleibsdrüsen gewonnenen Sexualduftstoffe zur Verfügung stehen, kann man häufig Männchen dieser Spezies anlocken. So gelingt es im August 1963 im Gebiet von Berlin mit Weibchen des Pappelzahnspinners (Pheosia tremula Cl.) eine größere Anzahl von Männchen einzufangen. Anderseits blieben Versuche mit"Gyplure" erfolglos. Anscheinend kommen Schwammspinner (Lymantria dispar L.) und Nonne (Lymantria monacha L.) im Jahre 1963 in Berlin nicht vor. Was andere Arten anbelangt, ergeben Versuche mit Mischlicht ausgezeichnete Resultate. Im Berliner Grunewald können auf diese Weise neben vielen hundert Arten anderer Schmetterlinge in der Zeit von August bis September 1963 folgende Spinnerarten erbeutet werden: Lasiocampa trifolii Esp., Pheosia tremula Cl., Notodonta dromedarius L. und Drepana binaria Hufn. .

Beim Lichtfang mit Mischlicht sind die größten Erfolge in warmen, mondlosen Abenden und Nächten zu verzeichnen. Insbesondere ist bei Gewitterlage der Anflug der Schmetterlinge beträchtlich. Die Tiere werden mit einem Fangnetz eingefangen und danach in einem Puppenzuchtkasten aufbewahrt. Ist der Fang sehr ergiebig, werden größere Kästen benutzt, damit sich die Tiere nicht gegenseitig beschädigen. Am Tage sind die meisten Falter sehr ruhig und lassen sich einzeln in kleine Aufbewahrungsgefäße überführen.

2. Aufbewahrung der Testtiere

Wie schon gesagt, sollen die Männchen nach dem Schlüpfen stets getrennt von den Weibchen gehalten werden. Da man die Weibchen nur in ganz seltenen Fällen für die folgenden Tests benötigt, kann man sie auch gemeinsam in einem großen Behälter aufbewahren.

Die männlichen Testtiere hält man in Petrischälchen von 8 - 10 cm Durchmesser und 2 - 3 cm Höhe. Zwischen Deckel und Schälchen klemmt man mehrere Gummistückchen, um luftdichtes Schließen zu vermeiden (Abb. 76). Den Spinnern, die Nahrung zu sich nehmen, gibt man einen mit Zuckerwasser getränkten Wattebausch. Erfahrungsgemäß läßt sich auf diese Weise das Leben vieler Schmetterlinge wesentlich verlängern.

Vor den Duftstofftests sollen die Tiere weder Erregung noch Adaptionen aufweisen. Es ist also zu vermeiden, daß die für Männchen und Weibchen benutzten Räume nebeneinander liegen. Ferner muß für gute Lüftung und gleichmäßige Temperatur gesorgt werden. Zur Aufbewahrung der Tiere eignet sich eine Temperatur von ca. + 20°C. Ebenso muß peinlichst darauf geachtet werden, daß keine Duftstoffe an Händen, Kleidung oder Geräten in den Aufenthaltsraum der männlichen Tiere verschleppt werden.

Sollten sich dennoch an Kleidung oder anderen Gegenständen Spuren von Duftstoffen befinden, muß die Kleidung gewechselt werden und die Geräte durch völlig neue ersetzt oder mit Chromschwefelsäure, soweit wie möglich, gereinigt werden. Ferner ist mittels eines gut ziehenden Abzuges die Luft in dem Testraum vor jedem Test vollständig zu erneuern. Es ist auch in Betracht zu ziehen, daß in der Nähe befindliche Wildschmetterlinge unter Umständen die angesaugte Luft bereits so stark mit Duftstoff der gleichen Specis angereichert haben, daß kein genauer Test möglich ist. In den meisten Fällen ist aber schon am Verhalten der Testtiere auf diese Möglichkeit zu schließen. Für Untersuchungen in großen Verdünnungen sollte man beim Bau der Testräume an die Installierung von Filteranlagen denken, die auch die geringsten Mengen von Duftstoffen zurückhalten.

3. Durchführung der Freilandtests

Es werden selbstgebaute Köderfallen (Abb. 71) und Leimtafeln (Abb. 72) für diese Tests verwendet.

Die Köderfalle besteht aus einem offenen Metallzylinder (Konservenbüchse), in dem sich seitlich ein Loch befindet. Die großen Öffnungen des Zylinders sind mit Gaze verschlossen, so daß das Testtier nur durch das seitlich angebrachte Loch in das Innere der Köderfalle gelangen kann. In der Falle befindet sich ein Kunststoffbehälter, der einen mit der Sexualduftstofflösung getränkten Wattebausch enthält. Der Kunststoffbehälter kann jederzeit gegen einen anderen ausgetauscht werden, ohne daß die Gefahr einer Verschmutzung der Köderfalle durch Duftstoff besteht. Die durch die Köderfalle hindurchstreichende Luft erzeugt einen gleichmäßigen Duftstoffstrom, solange der Wattebausch genügend Lösungsmittel enthält.

Die Leimtafel besteht aus festem Karton oder Kunststoff und ist mit einer Holzleiste versehen. Eine Seite der Tafel ist bis auf ein kreisrundes Stück mit Insektenleim bestrichen. In der Mitte der Leimtafel wird der mit Sexualduftstofflösung getränkte Wattebausch angebracht. Die Durchführung der Freilandtests erfolgt nur in trocknen, warmen Nächten des Spätsommers 1963.

Mit Leimtafeln werden die in Kapitel II aufgeführten Monoacetoxy-Verbindungen von

Nonadecadien-(10,12)-diol-(1,15)
Heptadecadien-(8,10)-diol-(1,13)
Pentadecadien-(8,10)-diol-(1,12),

ferner alle Monoacyloxy-Verbindungen von

Octadecen-(9-cis)-diol-(1,12)

getestet.
Es gelingt weder mit Leimtafeln, noch mit Köderfallen in Freilandtests irgendeine Spinnerart zu fangen. Auch die Verwendung von "Gyplure" führt zu keinem Fangergebnis. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Lymantria dispar L. in der Umgebung von Berlin im Jahre 1963 nicht oder nur ganz vereinzelt vorkommt. Das geht auch aus der Tatsache hervor, daß man mit Lichtfang und anderen Anlockmethoden zu dem gleichen negativen Ergebnis kommt. Da nur wenige gezüchtete Testtiere von Lymantria dispar L. zur Verfügung stehen, wird darauf verzichtet, mit diesen Tieren Freilandversuche durchzuführen.

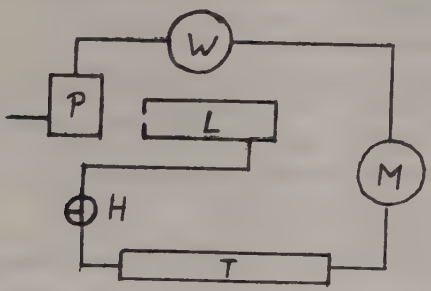
4. Durchführung der Labortests

Hauptsächlich besteht das biologische Testmaterial aus den Spinnerarten Bombyx mori L. und Lymantria dispar L. Außerdem werden folgende Spinnerarten getestet: Euproctis Chrysorrhea L., Orgyia antiqua L., Notodonta dromedarius L., Phoesia tremula Cl., Lasiocampa trifolii Esp.,Drepana binaria Hufn. und Anthereae pernyi.

Von den Testmethoden gelangen die zur Anwendung, die in Kapitel III aufgeführt wurden. Für Routineuntersuchungen an allen Spinnerarten hat sich die Strömungsmethode nach D. Schneider und B.C.Block bestens bewährt. In fast allen Fällen, wo die Testtiere in unbewegter Luft kaum oder gar nicht auf arteigene Duftstoffe reagieren, erzielt man mit dieser Methode die besten Erfolge.

Hier soll noch auf das verbesserte Strömungsrohr nach I. Schwinck eingegangen werden. Obwohl diese Methode mehr Zeit erfordert, führt sie oft da zum Ziel, wo andere versagen. Die Testapparatur setzt sich aus folgenden Teilen zusammen: Lockstoffbehälter L (ca.1,6 l), Testrohr T (ca.1 l, ø = 5 cm, Länge = 50 cm), Elektrische Pumpe P, Woulff'sche Flasche W (ca. 1 l), Strömungsmesser M (1 - 10 l pro Minute) und Dreiwegehahn H . (siehe Schaltskizze)

Die Durchführung des Tests gestaltet sich wie folgt: Man bringt in den Lockstoffbehälter L den Duftstoff, in das Testrohr T das männliche Testtier. Dann erzeugt man mit der Pumpe P zunächst einen schwachen Luftstrom (2 l/min.), der keinen Duftstoff enthält. Ist der Frischluftstrom duftstofffrei, verbleibt das Testtier in Ruhestellung. Nun schaltet man von Frischluftstrom mit dem Dreiwegehahn H auf Duftstoffstrom um und prüft das Verhalten des Tieres.



Schaltskizze zur Strömungsapparatur nach I. Schwinck

Je nach Wirksamkeit des Duftstoffes ist bei dem Testtier eine mehr oder weniger starke Erregung festzustellen. Hohe Attraktivität äußert sich darin, daß das Tier gegen den Duftstrom fliegt und in die Einströmöffnung des Testrohres zu kriechen versucht. Durch Änderung der Hahnstellung an der Woulff'schen Flasche W läßt sich die Geschwindigkeit des Duftstromes von 2 l/min ~100 cm/min auf 10 l/min ~500 cm/min steigern (Abb.78).

Mit dem Strömungsrohr werden Duftstoffe an Lymantria dispar L., Euproctis chrysorrhoea L., Orgyia antiqua L. und Bombyx mori L. getestet. Die Methode versagt oftmals dann, wenn Duftstoffe mit nur geringer Attraktivität vorliegen.

4.1 Bombyx mori L.

Alle Substanzen werden nach der Methode von A.Butenandt getestet. Es werden erstens die Substanzen, die in Kapitel II aufgeführt wurden, auf ihre Attraktivität untersucht. Es handelt sich dabei um Dien-diole, Monoacetoxy-dien-ole und Diacetoxy-diene. Ebenso werden nach der Methode von A.Butenandt die Diacyloxy- und Monoacetoxy-Verbindungen von Octadecen-(9-cis)-diol getestet. Neben einer großen Anzahl primärer, aliphatischer Alkohole werden noch folgende Verbindungen untersucht:

Octadecen-(9-cis)-ol-(1)
Heptadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1) *
Octadecadien-(9-cis,12-cis)-ol-(1)
Octadecatrien-(9-cis,12-cis,15-cis)-ol-(1)
Octadecatrien-(9-cis,11-trans,13-cis)-ol-(1)
Octadecen-(9-cis)-diol-(1,12)

Von allen genannten Verbindungen sind folgende wirksam:

Heptadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)	1 µg/ml
Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12)	1 µg/ml
1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)	100 µg/ml
12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)	1 µg/ml
12-Acetoxy-pentadecen-(8/10 -cis)-ol-(1)	10 µg/ml.

*Diese Verbindung wurde schon 1960 während der Diplomarbeit von G. Kasang synthetisiert und getestet [65].

4.2 Lymantria dispar L.

Die von A. Butenandt für Bombyx mori L. entwickelte Testmethode versagt bei Lymantria dispar L. Die männlichen Testtiere reagieren in unbewegter Luft weder auf Gyplure noch auf arteigenen Duftstoff. Erst in Kombination mit einem Luftstrom lassen sich die für einen Sexualduftstoff typischen Reaktionen auslösen. Flugunfähig gemachte Männchen von Lymantria dispar L.vermögen im Zustand der Erregung einem sich bewegenden, mit Gyplurelösung getränkten Wattebausch in allen Phasen zu folgen. Die Tiere, die eindeutig auf Gyplure reagieren, benutzt man für alle anderen Lockstofftests.

Nach der Methode von D. Schneider und B.C.Block werden die gleichen Monoacyloxy-Verbindungen getestet, die schon beim Freilandtest untersucht wurden.
Attraktiv sind folgende Verbindungen:

15-Acetoxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)
12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)
12-Acetoxy-pentadecen-(8,10-cis)-ol-(1)

Hochwirksam sind:

12-Acetoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1)
13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)
13-Acetoxy-heptadecen-(8/10-cis)-ol-(1).

Da zu wenig Testtiere von Lymantria dispar L. zur Verfügung stehen, kann nur von

13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)

die L.E. eindeutig mit 10^{-9} µg/ml Petroläther angegeben werden.

4.3 Übrige Spinnerarten

Außer Lymantria dispar L. und Bombyx mori L. werden alle anderen Spinnerarten nach den Methoden von D.Schneider und B.C. Block getestet. Es werden die gleichen Substanzen untersucht, die unter 4.1, also bei Bombyx mori L., aufgezählt wurden.

In keinem Falle kann eindeutig eine Wirksamkeit festgestellt werden.

5. Diskussion der Testergebnisse

Eine kritische Analyse der Testergebnisse führt zur Lösung einiger Probleme, die schon in Teil I bei der Diskussion von Struktur- und Artspezifität der Sexualduftstoffe auftauchten.

Die Wirksamkeit des 12-Acetoxy-Derivates von Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12) hat anfangs sehr überrascht. Man hätte vermuten sollen, daß das in Übereinstimmung mit den Befunden von E. Truscheit über die Attraktivität von 12-Acetoxy-hexadecen-(10-cis)-ol-(1) steht. Allein die Tatsache, daß auch Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12) und im geringen Maße sogar 1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-cis,1o-cis) wirksam sind, ließ den Verdacht auf Verunreinigungen des Ausgangsproduktes Hexin-(1)-ol-(3) durch Hexin-(1) aufkommen. Tatsächlich wurden später auch bei vielen anderen Alkin-olen geringe Verunreinigungen in Form von Alkinen gefunden. Die geringe Wirksamkeit des 12-Acetoxypentadecen-(8/10-cis)-ol-(1) mit 10 µg/ml läßt mit Sicherheit auf Verunreinigung des Pentadecadien-(8-cis, 10-cis)-diol-(1,12) durch Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) schließen.

Welche Erklärung gibt es nun für die Wirksamkeit des 12-Acetoxy-hexadecen-(10-cis)-ol-(1) auf Bombyx mori L.? Bekanntlich enthalten oftmals die durch Umsetzung von Alkylmagnesiumbromid und Aldehyden gewonnenen sekundären Alkohole olefinische Verunreinigungen mit trans-Konfiguration.

Diese Verbindungen entstehen meistens bei höherer Temperatur durch Wasserabspaltung. Das steht in Übereinstimmung mit unseren experimentellen Befunden der UV-Spektroskopie mehrfach ungesättigter Fettalkohole, die in α-Stellung zu einer cis-Doppelbindung eine funktionelle Gruppe wie -OH oder -O-CO-CH_3 tragen. Da in diesem Falle nur das Hexadecadien-(10-cis,12-trans)-ol-(1) als Verunreinigung in Frage kommt, dürfte nach den Befunden von A. Butenandt die Attraktivität nicht größer als 10^{-3} µg/ml sein.

Interessant sind die Aussagen von D.Schneider, daß männliche Tiere von Bombyx mori L. in elektrophysiologischen Tests auf den Duftstoff des Schwammspinners reagieren. Obwohl in unserer Versuchsreihe weder im Verhaltenstest mit "Gyplure" bei Bombyx mori L. eine positive Reaktion ausgelöst, noch an den UV-Spektren ungesättigter Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe in β- Stellung zur Doppelbindung eine Abspaltung der funktionellen Gruppe gefunden werden konnte, ist nicht von der Hand zu weisen, daß im Falle des "Gyptols" unter extremen Bedingungen, z.B. Pyrolyse, eine Spaltung denkbar wäre. So würde man aus "Gyptol" Hexadecadien-(7-cis,9-trans)-ol-(1) erhalten.

Sehr überraschend ist die hohe Wirksamkeit der getesteten Acetoxy-Verbindungen mit zwei Doppelbindungen auf Lymantria dispar L. .

Die Acetoxy-Verbindung der C_{19}-Reihe ist weniger attraktiv als die der C_{17} - und C_{15}-Reihe. Die homologen Verbindungen mit trans,trans-Konfiguration zeigen keine oder nur sehr geringe Wirksamkeit. Man könnte vermuten, daß die Attraktivität der genannten Acetoxy-Verbindungen auf Überhydrierung zurückzuführen ist. Um dem zu begegnen, wurde bei der Synthese, also der Hydrierung der Dreifachbindungen zu Doppelbindungen stets etwas weniger H_2 verwendet als theoretisch benötigt worden wäre. Außer den Monoacetoxy-Verbindungen konnten aus Mangel an männlichen Testtieren keine weiteren Substanzen an Lymantria dispar L. getestet werden.

VI. Zusammenfassung

Die Sexualduftstoffe der Schmetterlinge sind biologisch wichtige Wirkstoffe, die der Vereinigung der Geschlechtspartner und damit der Fortpflanzung und Vermehrung der Arten dienen.

Die bisher aufgeklärten Sexualduftstoffe der Schmetterlinge sind höhere, ungesättigte Fettalkohole, die in den abdominalen Duftorganen der Weibchen als Ester höherer, ungesättigter Fettsäuren vorliegen. Bei Kopulationsbereitschaft der Weibchen werden die Ester in den sekretorischen Zellen der Sexualduftdrüsen durch Hydrolasen gespalten und die freien Duftstoffe nach außen abgegeben. Treffen Duftmoleküle auf die Geruchssensillen kopulationsbereiter, männlicher Partner, so lösen sie bei diesen typische Aktionspotentiale und Verhaltensweisen aus.

Nach neuesten Erkenntnissen ist bei vielen Insekten die Cuticula der Sensillen perforiert, so daß die Duftstoffmoleküle direkt die dendritischen Fortsätze der Sinneszellen berühren und mit den aktiven Zentren der lipoproteidartigen Zellmembran in Wechselwirkung treten können. Heute ist man allgemein der Auffassung, daß Duftart, Duftnuance und Duftstärke eine Funktion der Molekularstruktur des Duftstoffes sind. Osmophore Gruppen, Molekelskelett, Form und Größe der Molekeloberfläche bestimmen die Eigenschaften des Duftstoffes.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Synthese höherer, ungesättigter Fettalkohole, die ähnlich wie Bombykol und Gyptol aufgebaut sind. Mit diesen Fettalkoholen wurden Lockstofftests an Bombyx mori L., Lymantria dispar L. und anderen Schmetterlingen der großen Familie der Spinner durchgeführt. Zum ersten Male wurden über viele Zwischenstufen die cis,cis- und trans,trans-Isomeren von

15-Acetoxy-nonadecadien-(10,12)-ol-(1)
13-Acetoxy-heptadecadien-(8,10)-ol-(1) und
12 Acetoxy-pentadecadien-(8,10)-ol-(1)

synthetisiert.

Bekannte und unbekannte Verbindungen vom Typ 12-Acyloxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) wurden dargestellt und neben vielen anderen gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen an den oben genannten Spinnerarten getestet.

Auf Lymantria dispar L. wirkten folgende Verbindungen stark anlockend:

12-Acetoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (Gyplure)
13-Acetoxy-heptadecen-(8/10-cis)-ol-(1)
13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) .

Etwas weniger wirksam waren:

12-Acetoxy-pentadecen-(8/10-cis)-ol-(1)
12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)
15-Acetoxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1) .

Zu den letzten 3 Verbindungen ist zu bemerken, daß die Attraktivität von oben nach unten stark abnimmt.

Gegenüber Bombyx mori L. erwiesen sich wirksam:

Heptadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)
Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12)
12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1)
12-Acetoxy-pentadecen-(8/10-cis)-ol-(1)
1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis) .

Das Heptadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1) wurde bereits vor 3 Jahren synthetisiert. Diese Verbindung hat nach so langer Zeit nur wenig an Attraktivität eingebüßt. Demgegenüber scheint die Wirksamkeit der anderen vier Alkohole von Dien-olen zu stammen, die bei der Acetylenkupplung als Nebenprodukte entstanden. Im Vergleich mit der Attraktivität auf Lymantria dispar L. sind diese Verbindungen nur sehr wenig wirksam. Während für 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) eine L.E. von 10^{-9} µg/ml Petroläther in Bezug auf Lymantria dispar L. gefunden wurde, ist die L.E. von Heptadecadien-(10-cis, 12-cis)-ol-(1) auf Bombyx mori L. nur 1 µg/ml Petroläther.

Inwieweit die genannten Verbindungen noch bei anderen Spinnerarten wirksam sind, kann heute noch nicht gesagt werden.

Aus diesen Darlegungen folgt, daß die hohe Artspezifität auf die Strukturspezifität zurückzuführen ist. Obwohl für jede Schmetterlingsart ein breites Spektrum aktiver Verbindungen existiert, ist doch die Strukturspezifität dadurch weitgehend gewahrt, daß es sich um homologe Verbindungen handelt. Es lösen nur solche Duftstoffe bei den Schmetterlingsmännchen Kopulationsreaktionen aus, die gleiche osmophore Gruppen wie -OH, -CH=CH- oder CH_3-CO- besitzen. Außerdem müssen sie in Kettenlänge, Molekelform und Molekeloberfläche weitgehend übereinstimmen. Die Tatsache, daß cis-trans-Isomere unterschiedliche Aktivitäten aufweisen, scheint die Theorie der komplementären Rezeptorstruktur zu bestätigen.

VI. Literaturverzeichnis

1) P. Karlson — Ergebn.Biol. 22 212 (1960)
P.Karlson und M.Lüscher — Nature (London) 183 55 (1959)

2) W.L.Brown — Psyche 66 25 (1959)

3) M. Jacobson und M. Beroza — Science 140 1367 (1963)

4) K.G.Illig — Zoologica 15 (1902)

5) H.Freiling — Z.wiss.Zool. 92 210 (1909)

6) E. Urbahn — Inaugural-Dissert. (Jena 1913)

7) R. Barth — An. Acad. Bras. Cienc. 32 (2) 281 (1960) 31 (4) 567 (1959)

8) S.M.Hammad und H.J. Jarczyk — Bull. Soc. Ent. Egypte 42 253 (1958)

9) E.Hecker — Umschau 59 465 499 (1959)

10) B. Götz — Exper. 7 406 (1951)

11) R.H.Barth jr. — Science 133 1598 (1961)
Nachr.Chem. u. Techn. 13 205 (1961)

12) R. Barth — Zool. Jb./Allg. Zool. 58 297 (1937)

13) J. Franz — Z. angew. Ent. 27 345 585 (1940)

14) S.M.Zayed, T.M.Hussein und J.M.Fakler — Z. Naturf. 18 b 265 (1963)

15) K. Görnitz — Anz. Schädlingsk. 22 145 (1949)

16) A. Butenandt, E.Hecker und S.M.A.D.Zayed — Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 333 114 (1963)

17) R.H.Wright — J. Appl. Chem. 4 611 (1954)

R.H.Wright, C. Reid und H.G.V. Evans — Chem. a. Ind. 973 (1956)

18) K.C. Buijs, C.I.H.Schutté und F. Verster — Nature (London) 192 751 (1961)

F. Nerdel und J. Spaeth — Angew. Chem. 63 545 (1951)

19) L. Ruzicka — Chemiker-Zeitg. 44 93 129 (1920)

20) A. Tschirch — Schweiz. Apoth.-Z. 59 229 241 254 265 (1921)

21) F. Atkins — Perfum. essent. Oil Rec. 26 215 (1935)

22) R.C. Erb — Am. Perfumer 57 561 (1947)

23) A. Müller — Dtsch. Perfüm - Z. 21 371 (1935)

24) H.G.Bungenberg de Jong und G.G.P. Saubert — Kon. Akad. Wetenchap Amsterdam, Proc. 40 302 (1937)
Protoplasma 28 329 (1937)

25) G. Darzens — Ind. Parfumerie 1 37 (1946)

26) I.E. Amoore — Nature (London) 198 271 (1963)

27) D. Schneider — J. Insect Physiol. 8 15 (1962)

D. Schneider und J. Boeckh — Z . vergl. Physiol. 45 405 (1962)

28) D. Schneider — Z. vergl. Physiol. 40 8 (1957)

29) J.H. Fabre — B ilder aus der Insektenwelt (Stuttgart 1914)

30) H.v.Zehmen — Cbl. Ges.Forstwesen 68 57 (1942)

31) H. Teudt — Biol.Zbl.33 716 (1913)

32) R.H.Wright — Nature (London) 198 455 (1963)

33) I.T. Davies — Biol.Receptor Mechanisms (Cambridge 1962)

R.W.Moncrieff — J.Physiol. 130 543 (1955)

R.W.Moncrieff — The Chemical Sense (London 1951)

34) R.Riemschneider und H.D.Otto — Z.Naturf. 9b 95 (1954)

R.Riemschneider — Adv.Pest Control Res. Bd.II 307 (1958)

35) D.Schneider und K.E.Kaissling — Zoll.Jb.Anatomie u.Ontogenie 76 223 (1957)

J. Boeckh — Zool.Jb.Anatomie u.Ontogenie 78 559 (1960)

36) A. Kühn — Grundriß der allg.Zool. (Stuttgart 1949)

37) V.G.Dethier — Biol.Receptor Mechanisms (Cambridge 1962)

38) E.Slifer,J.Prestage und H. Beams — J.Morph. 105 145 (1949)

E. Slifer — Int.Rev.Cytol. 2 125 (1961)

39) S.Richter — Z.Morph.Ökol.d.Tiere 52 171 (1962)

40) V.G.Dethier und N.Bolwig — Biol.Bull. 80 403 (1941)

Videnk.Medd.Dansk Nat. For. 109 80 (1946)

41) V.B.Wigglesworth — Parasit. 33 67 (1941)

42)	H.Morita und S. Yamashita	J.Exp.Biol. 38 851 (1961)
43)	D.Schneider	Olfaction and Taste Proc.of 1.Int.Symp. held at Wenner - Gren - Center (Stockholm 1962)
44)	A.v.Muralt	Neue Ergebnisse der Neurophysiologie (Berlin - Göttingen-Heidelberg 1958)
45)	I.Schwinck	Z.vergl.Physiol. 37 19 (1954)
46)	I.Schwinck	Z.vergl.Physiol. 37 439 (1955)
47)	A.J.De Lorenzo	Olfaction and Taste Wenner - Gren - Center (Stockholm 1962)
48)	J.D.Robertson	4.Inter.Kongr.f.Elektronenmikroskopie,Verh.Bd.II 159 (1960)
49)	V.G.Dethier J.R. Larsen und J.R. Adams	Olfaction and Taste Wenner - Gren - Center (Stockholm 1962)S. 105
50)	E.Slifer, J.Prestage und H. Beams	J.Morph. 101 359 (1957)
51)	J. Segal	Erregbarkeit der Lebenden Materie (Jena 1958)
52)	A.L.Hodgkin und B.Katz	J.Physiol.(London) 108 37 (1949)
53)	N.E. Gary	Science 135 773 (1962)
54)	B. Kullenberg	Zool.Bidrag.fran.Uppsala 31 253 (1956)

55)	A. Sparks	18.Ann.Conf.North Central Branch, Ent.Soc.Am. 22.3.1963
56)	H.C. Coppel, J.E.Casida und W.C.Dautermann	Ann.Ent.Soc.Am 53 510 (1960)
	J.E.Casida, H.C.Coppel und T.Watanabe	J.Econ.Ent.56 18 (1963)
57)	A. Butenandt	Naturw.Rundsch. 8 457 (1955)
58)	M.Jacobson,M.Beroza und R.T.Yama	Science 139 48 (1963)
59)	A.Butenandt, D.Beckmann und E.Hecker	Hoppe-Seylers Z.Physiol.Chem. 324 71 (1961)
60)	M.Jacobson,M.Beroza und W.A.Jones	J.A.Chem.Soc. 83 4819 (1961)
61)	L.M.Roth und E.R.Willis	J.Econ.Ent. 45 20 (1952)
62)	M.T. Ouye und B.A.Butt	J.Econ.Ent. 55 418 (1962)
63)	N.Allen,W.R.Kinard und M. Jacobson	J.Econ.Ent. 55 347 (1962)
64)	W.Kern und H.Willersinn	Angew.Chem. 67 573 (1955)
	W.Kern,A.R.Heinz und J.Stallmann	Makromol.Chem. 16 21 (1955)
	R.T. Holman	Progr.Fats Lipids 2 51 (1954)
65)	R.Riemschneider und G.Kasang	Z.Naturf. 18 b 646 (1963)
66)	A.Butenandt,E.Hecker, M.Hopp und W.Koch	Ann.Chem. 658 39 (1962)

67)	M. Hopp	Diplomarbeit u.Dissertation (München 1960/61)
68)	M.Jacobson und W.A.Jones	J.Org.Chem. 27 2523 (1962)
69)	B.Flaschenträger, El.S.Amin	Nature (London) 165 394 (1950)
70)	H.v.Zehmen	Cbl.Ges.Forst. 68 57
71)	E.M.Hering	Biologie der Schmetterlinge (Springer-Verlag Berlin(1926))
72)	I.Schwinck	Z.vergl.Physiol. 35 167 (1953)
73)	H.Federley	Jenaische Z.Naturw.64 364 (1932)
74)	A.Butenandt	DAS 1 108 976 vom 15.6.1961 (Anmelder Hoffmann-La Roche AG Grenzach)
75)	A.Butenandt, R.Beckmann und D.Stamm	Hoppe-Seylers Z.Physiol.Chem. 324 84 (1961)
76)	F.Anders u.E.Bayer	Biol.Zentralbl.78 584 (1959)
77)	K.Makino,K.Satch und K.Inagami	Biochim.etBiophys.Acta 19 394 (1956)
78)	A.Butenandt	Nova Acta Leopoldina 17 455 (1955)
79)	R.Riemschneider	Vortrag v.1.9.62 in Sao Paulo
	R.Riemschneider und G. Kasang	unveröffentlichte Versuche
	C.Böhme	Diplomarbeit FU Berlin (1961)
80)	E.Truscheit	DAS 1 122 056 vom 18.1.1962 (Anmelder Farbenfabrik Bayer AG, Leverkusen)
81)	M.Jacobson	J.Org.Chem. 27 2670 (1962)

82)	A.Butenandt	Fette Seifen 64 187 (1962)
83)	G.H.Jeffery und A.J.Vogel	J.Chem.Soc.(London) 674 (1948)
84)	W.Chodkiewicz und	C.rend.hebd.Seances Acad.Sci 241 1055 (1955)
	W.Chodkiewicz	Ann.Chimie (13) 2 819 (1957)
85)	L.Crombie und A.G.Jacklin	J.Chem.Soc.(London) 1645 (1957)
86)	H.Lindlar	Helv.Chim.Acta 35 446 (1952)
87)	L.J.Bellamy	Ultrarot-Spektrum u. chem. Konst. (Darmstadt 1955) S.85
	L.Crombie	J.Chem.Soc.(London) 1007 (1955)
88)	S.Winstein	J.Am.Chem.Soc. 74 1164 (1952)
89)	G.F.Woods	J.Am.Chem.Soc. 59 2246 (1947)
90)	W. Johnson	J.Chem.Soc. (London) 1011 (1946)
91)	J.B.Armitage, E.R.H.Jones und M.C.Whiting	J.Chem.Soc. (London) 1993 (1952)
92)	R.A.Raphael	Acetylenic Compounds in Organ.Chemistry (London 1955)
93)	W.F.Huber	J.Am.Chem.Soc. 73 2731 (1951)
94)	E.F.Jenny	Angew.Chem. 71 245 (1959)
95)	R.T.Holman und G.O.Burr	Arch.Biochem. 7 47 (1945)
96)	L.J.Bellamy	Ultrarot-Spektrum und chem. Konst.(Darmstadt 1955) S.144 u. 152/53

97) V.G. Dethier — Chemical Insect Attractants and Repellents (Philadelphia/ Toronto 1947)

98) B.C.Block — J.Econ.Ent. 53 172 (1960)

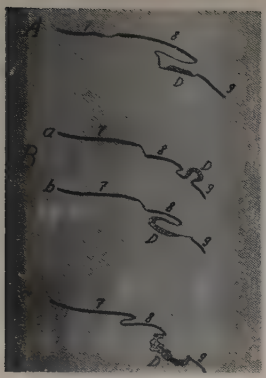


Abb. 1

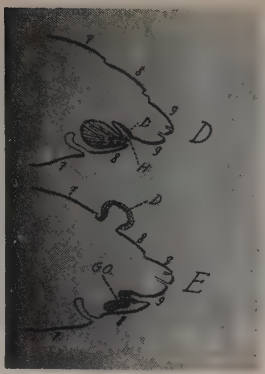


Abb. 2

Abb. 3

Abb. 1: A Hinterleibsende von Phalera bucephala L. mit sattelförmigem Duftfeld

B a) ausgestülpter und b) eingezogener Duftring von Cucullia verbasci L.

C Duftdrüse von Dasychira pudibunda

Abb. 2: D Hinterleibsende von Aglia tau L. mit ventralem Haarbüschel H und Duftfeld D

E Hinterleibsende von Argynnis adippe L. mit dorsalem Duftsack D und ventralen Glandulae odoriferae G.O. (schematisiert n. B.Götz)

Abb. 3: Hinterleibsende von Plodia interpunctella Hb. (schematisiert n. B.Götz)

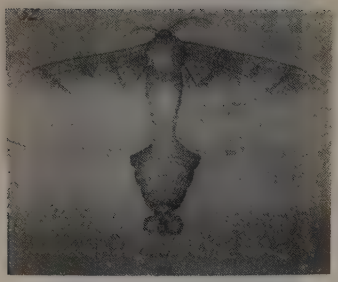


Abb. 4

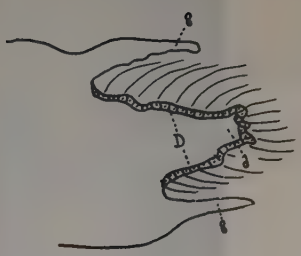


Abb. 6

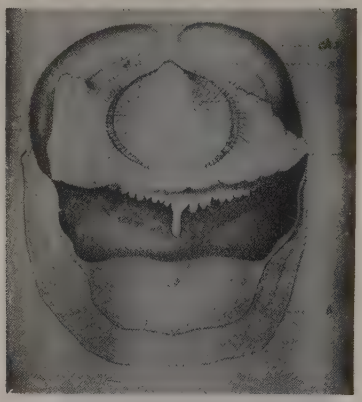


Abb. 5

Abb. 4: Bombyx mori L. mit ausgestülpten Sacculi laterales (Nach H. Freiling)

Abb. 5: Hinterleibsende von Bombyx mori L. mit gefalteten Sacculi laterales (Nach H. Freiling)

Abb. 6: Hinterleibsende von Prodenia litura Fab. (Schematisiert nach S.M. Hammad)

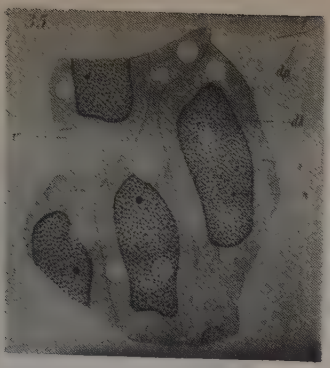


Abb. 8

Abb. 9

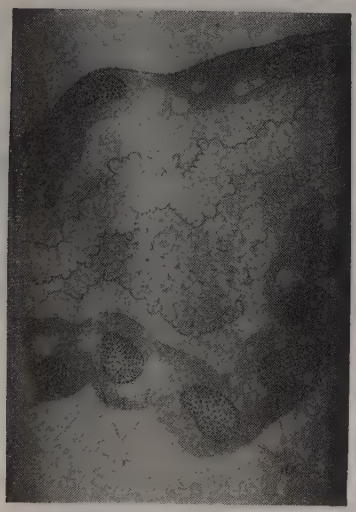


Abb. 7

Abb. 7 : Schnitt durch gefaltete, weibliche Hinterleibsdrüse von Bombyx mori L. (Nach H. Freiling)

Abb. 8 : Sekretorische Zellen einer weiblichen Hinterleibsdrüse von Bombyx mori L. (Nach H. Freiling)

Abb. 9 : Teil eines Antennenastes von Bombyx mori L. mit Sensilla basiconica, trichodea und coeloconica (Nach D. Schneider und K.E. Kaißling)

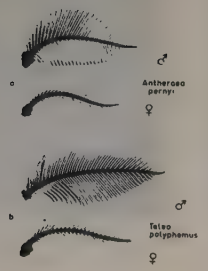


Abb. 11

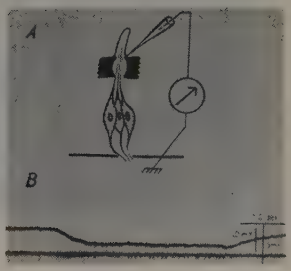


Abb. 12

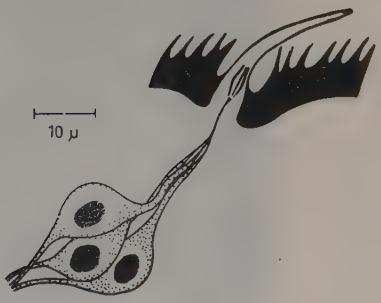


Abb. 10

Abb. 10 : Sensillum basiconicum von Telea polyphemus (Nach J. Boeckh, K.E. Kaißling u. D.Schneider)

Abb. 11 : Antennen von Männchen und Weibchen der Arten Antheraea pernyi (a) und Telea polyphemus (b) (Nach J.Boeckh, K.E.Kaißling und D.Schneider)

Abb. 12 : A Methode zur Messung von Aktionspotentialen mit Glaskapillar-Elektroden von einem einzelnen Sensillum basiconicum
B Aufzeichnung von Sphinx pinastri nach Stimulierung mit Terpineol (Nach D.Schneider)

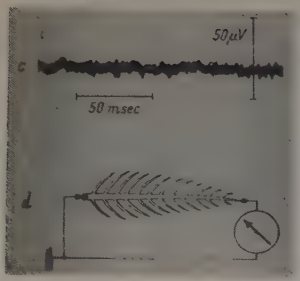


Abb. 13

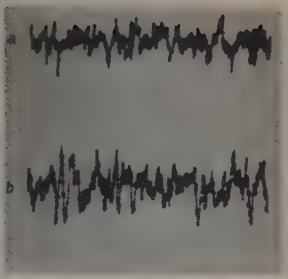


Abb. 14

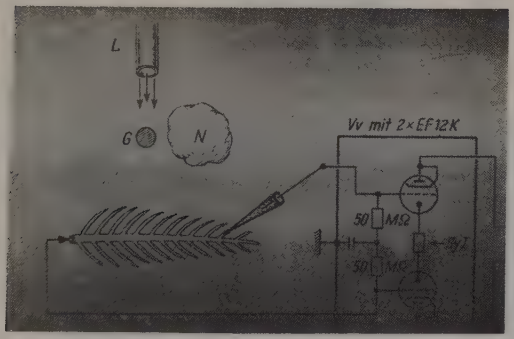


Abb. 15

Abb. 13 : d Isolierte Antenne von Bombyx mori L. Differente Stahlnadelelektrode im distalen Antennenstamm, indifferente Stahlnadelelektrode in der Antennenbasis
c Narkose durch Ätherdampf (Nach D.Schneider)

Abb. 14 : a Spontane Entladungen zahlreicher Sinneselemente
b Steigerung der Entladungen kurz nach dem Beginn der Reizung mit extrahiertem Sexualduftstoff (Nach D. Schneider)

Abb. 15 : Schema des Aufbaues zur Ableitung, Verstärkung und Darstellung des EAG's (Nach D.Schneider)

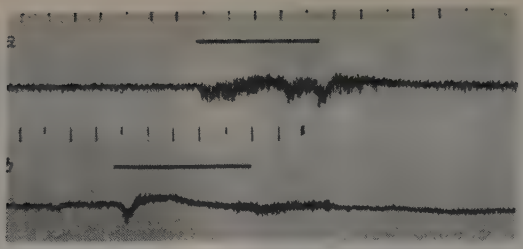


Abb. 16

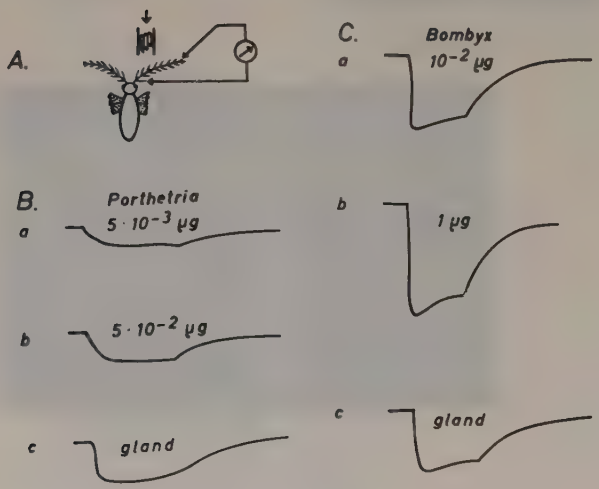


Abb. 17

Abb. 16 : Mechanische Reizung einer isolierten Antenne von Bombyx mori L. (männlich) durch Luftstöße
a Die spontane Spikeaktivität wird von der Reaktion auf einen Luftstoß verdeckt
b Wie a in Äthernarkose (Nach D.Schneider)

Abb. 17 : Methode zur Aufzeichnung von EAG's der Schmetterlinge (A), EAG's von Porthetria dispar L (B), EAG's von Bombyx mori L. (C) (Nach D.Schneider)

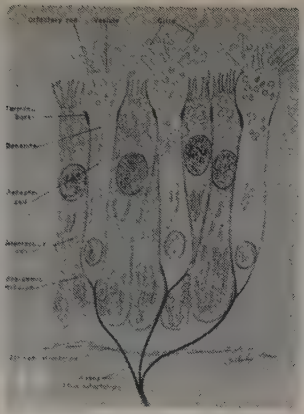


Abb. 18a

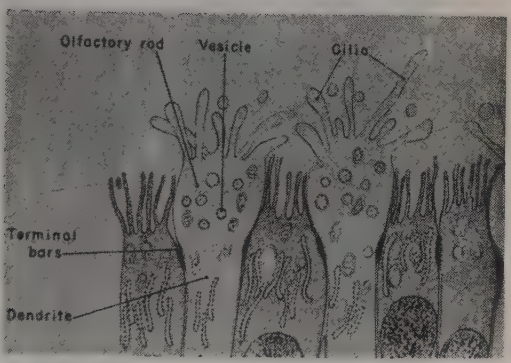


Abb. 18b

Abb. 18a : Schematische Darstellung von Geruchsepithel nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen von A.De Lorenzo (Nach A. De Lorenzo)

Abb. 18b : Ausschnittvergrößerung von 18a

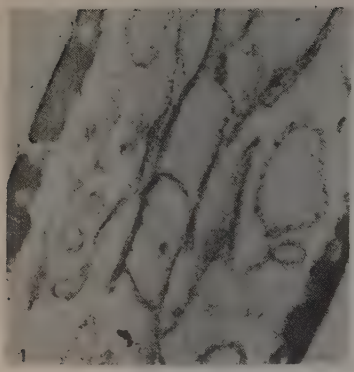


Abb. 19a

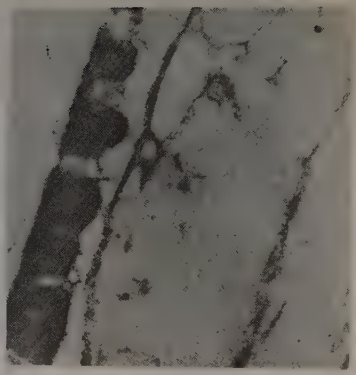


Abb. 19b

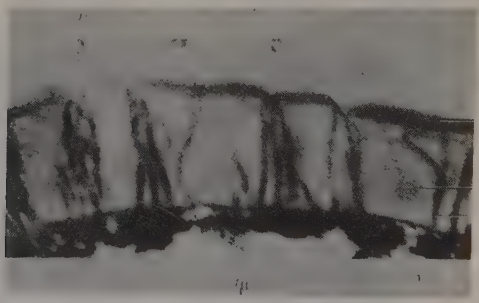


Abb. 20

Abb. 19a : Schnitt durch ein dünnwandiges Sensillum von Phormia regina (Vergr. 16000) (Nach V.G.Dethier, J.R.Larsen u. J.R.Adams)

Abb. 19b : Schnitt durch ein dünnwandiges Sensillum von Phormia regina (Vergr. 56000) (Nach V.G.Dethier, J.R.Larsen u. J.R.Adams)

Abb. 20 : Schnitt durch die Epicuticula einer Calliphora-Larve (Vergr. 15000) (Nach S.Richter)

Abb. 22a

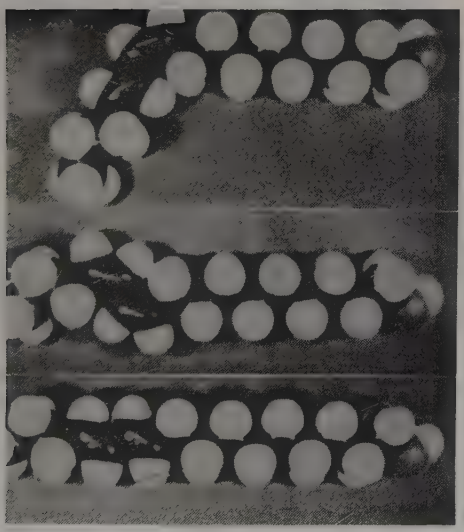


Abb. 22b

Abb. 22a: Hexadecadien-(10-trans,12-cis)-ol(1)

Abb. 22b: A Hexadecadien-(10-cis,12-trans)-ol(1)
B Hexadecadien-(10-cis,12-cis)-ol(1)
C Hexadecadien-(10-trans,12-trans)-ol(1)

(Nach A.Butenandt, E.Hecker, M.Hopp u. W. Koch)

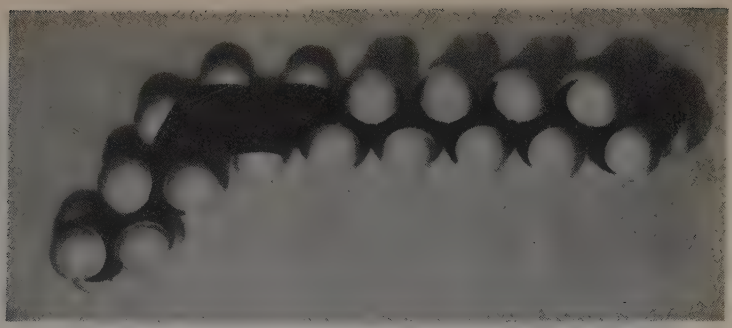


Abb. 23a

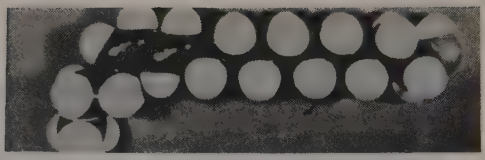


Abb. 21

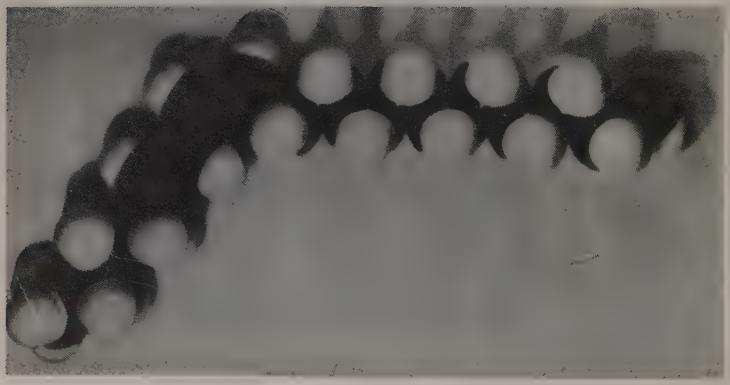


Abb. 23b

Abb. 21 : Hexadecadien-(10-trans,12-cis)-ol(1)(Bombykol)
(Nach A.Butenandt et al.)

Abb. 23a: Heptadecadien-(10-trans,12-cis)-ol(1)

Abb. 23b: Heptadecadien-(10-cis,12-trans)-ol(1)

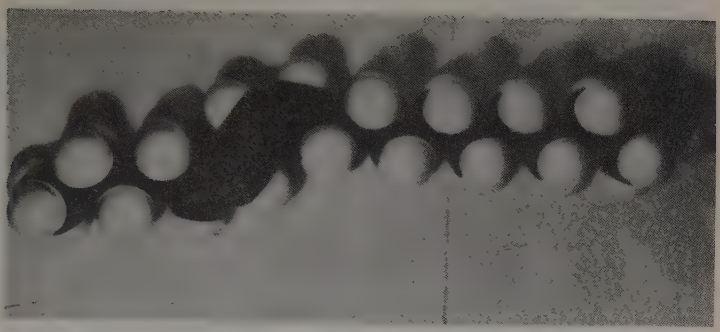


Abb. 23c

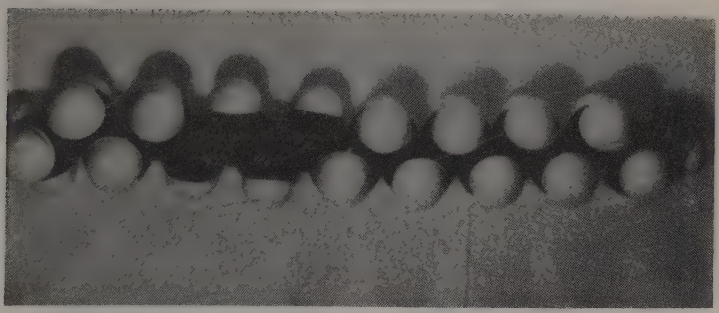


Abb. 23d

Abb. 23c : Heptadecadien-(10-cis,12-cis)-ol(1)

Abb. 23d : Heptadecadien-(10-trans,12-trans)-ol(1)

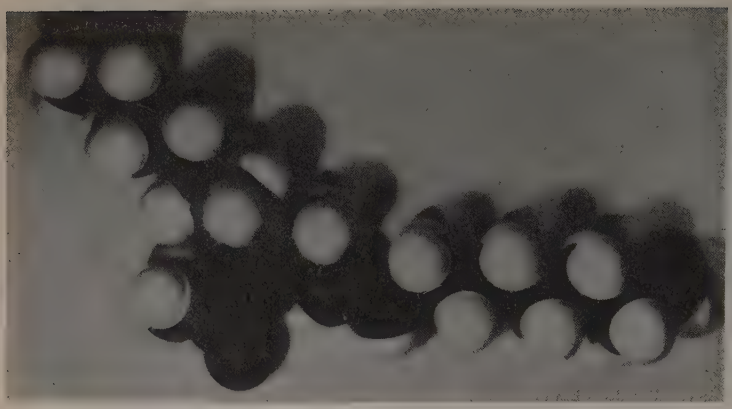


Abb. 24

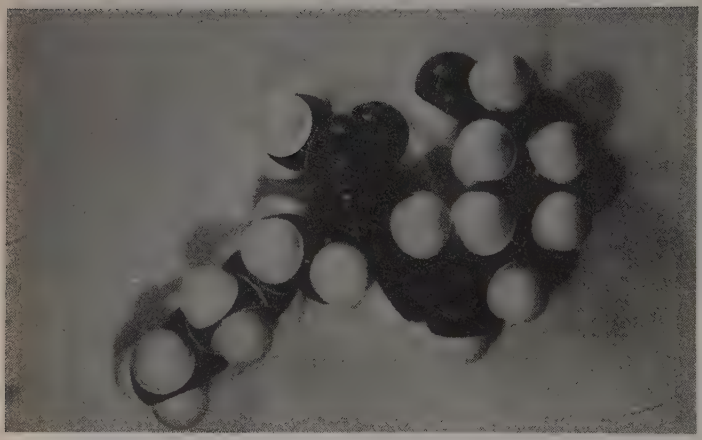


Abb. 25

Abb. 24 : Gestreckte Form von 10-Acetoxy-hexadecen-(7-cis) -ol(1) (Gyptol)

Abb. 25 : Cyclische Form von 10-Acetoxy-hexadecen-(7-cis) -ol(1) (Gyptol) mit intramolekularer Brückenbindung

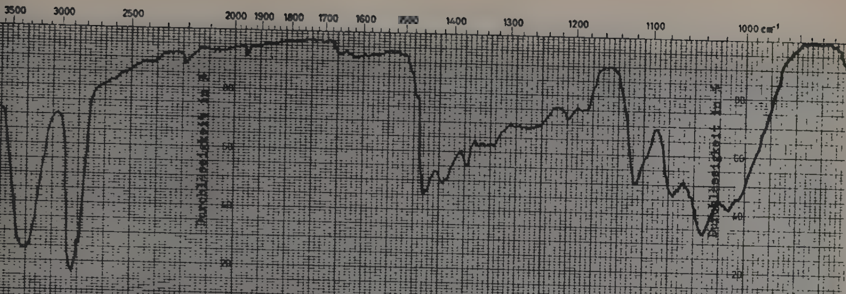


Abb. 26 1-Brom-octin-(1)-ol-(4)

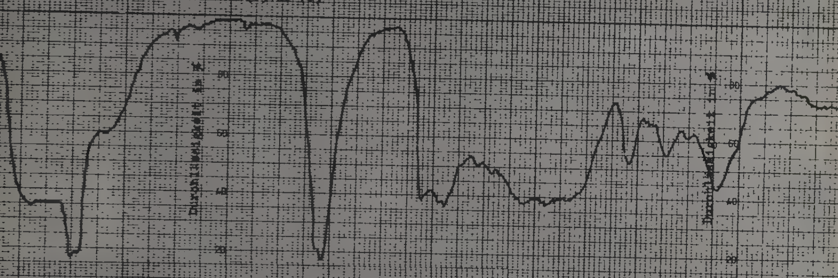


Abb. 27 15-Hydroxy-nonadecadiin-(10,12)-säure-(1) (II)

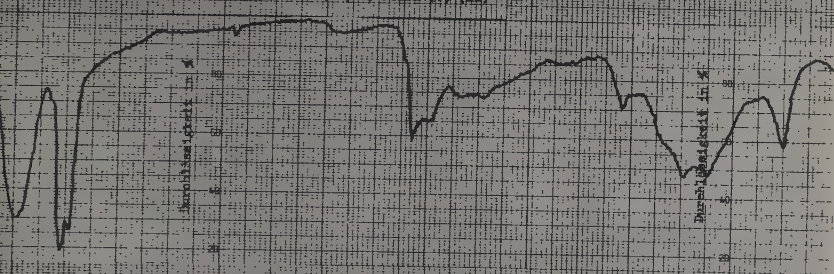


Abb. 28 Nonadecadien-(10-trans,12-trans)-diol-(1,15) (VI)

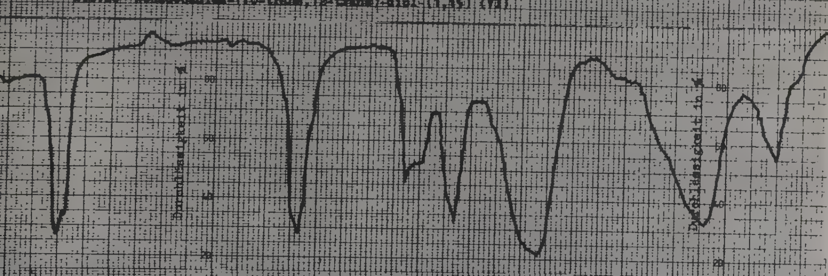


Abb. 29 1,15-Diacetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans) (VII)

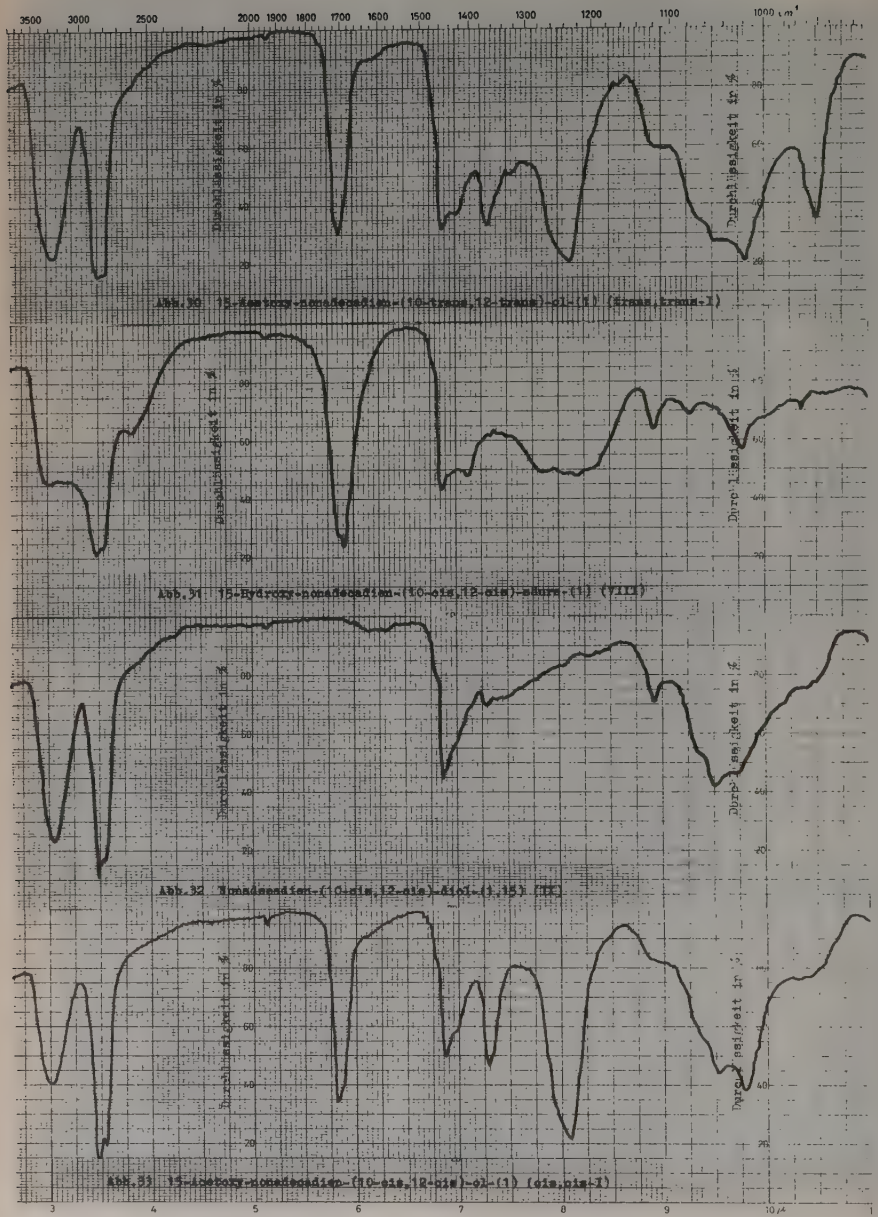


Abb. 30 15-Acetoxy-nonadecadien-(10-trans,12-trans)-ol-(1) (trans,trans-I)

Abb. 31 15-Hydroxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-säure-(1) (VIII)

Abb. 32 Nonadecadien-(10-cis,12-cis)-diol-(1,15) (II)

Abb. 33 15-Acetoxy-nonadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1) (cis,cis-I)

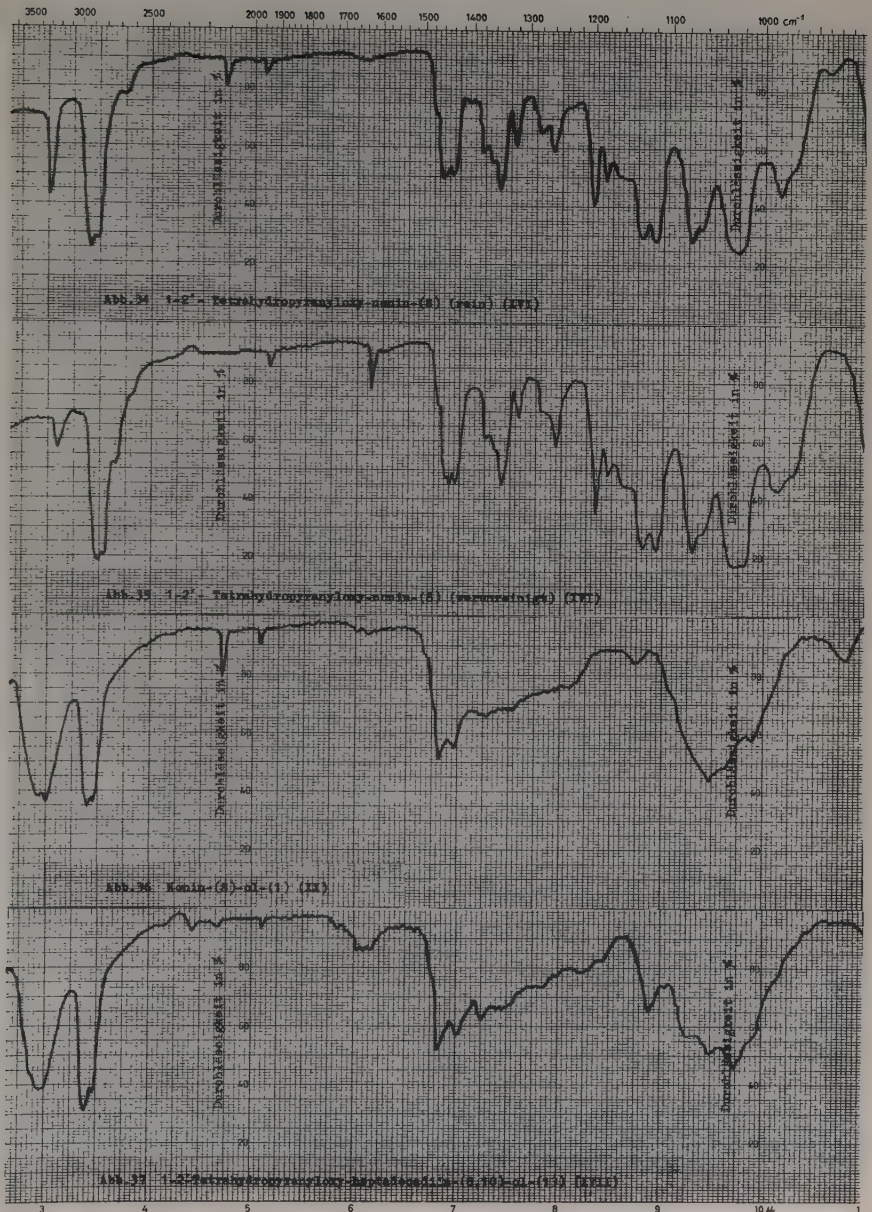


Abb. 34 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-camin-(8) (rein) (XVI)

Abb. 35 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-camin-(8) (wasserfrei) (XVI)

Abb. 36 Camin-(8)-ol-(1) (IX)

Abb. 37 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-dehydrocamin-(8,10)-ol-(1) (XVII)

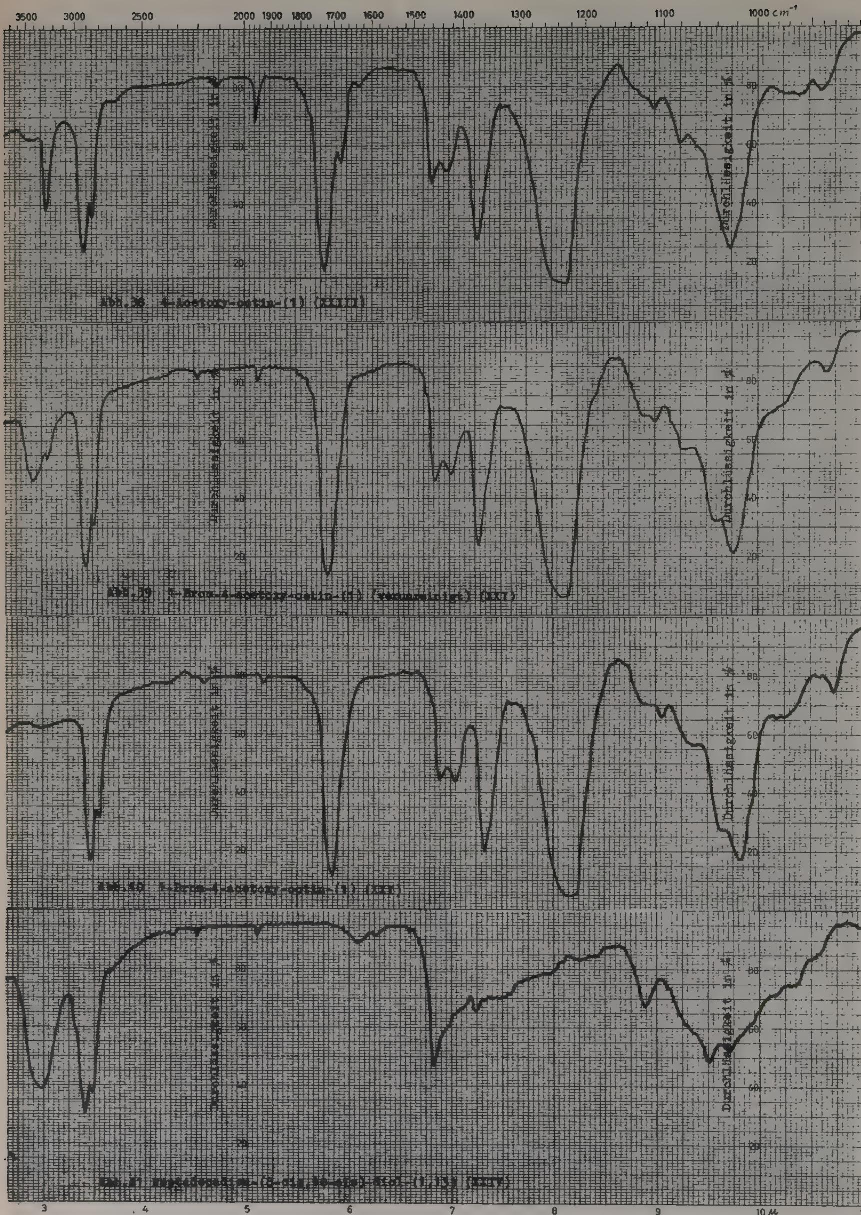


Abb.38 4-Acetoxy-octin-(1) (XXIII)

Abb.39 5-Brom-4-acetoxy-octin-(1) (verunreinigt) (XXI)

Abb.40 5-Brom-4-acetoxy-octin-(1) (XXI)

Abb.41 Heptadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,13) (XXIV)

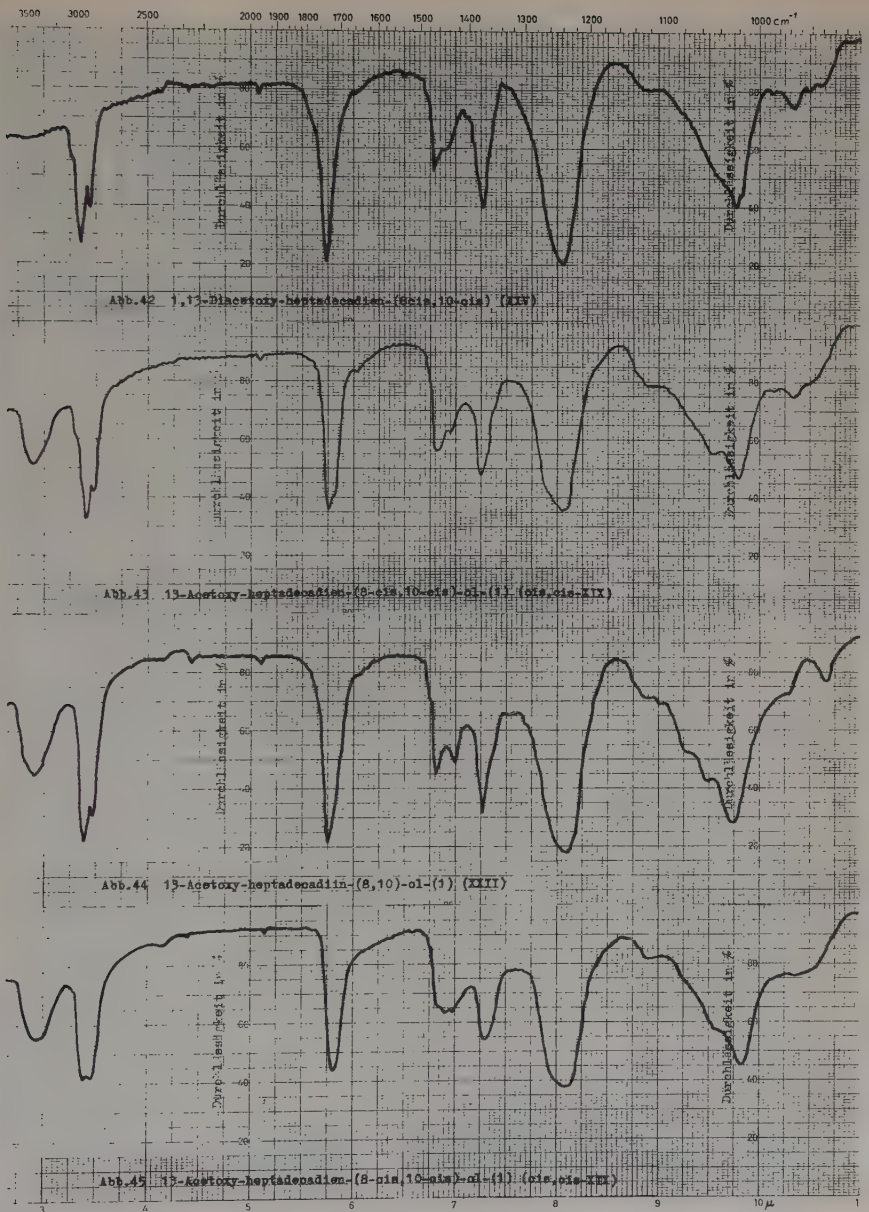


Abb.42 1,13-Diacetoxy-heptadecadien-(6cis,10-cis) (XIV)

Abb.43 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1 (cis,cis-XIX)

Abb.44 13-Acetoxy-heptadecadin-(8,10)-ol-(1) (XXII)

Abb.45 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) (cis,cis-XX)

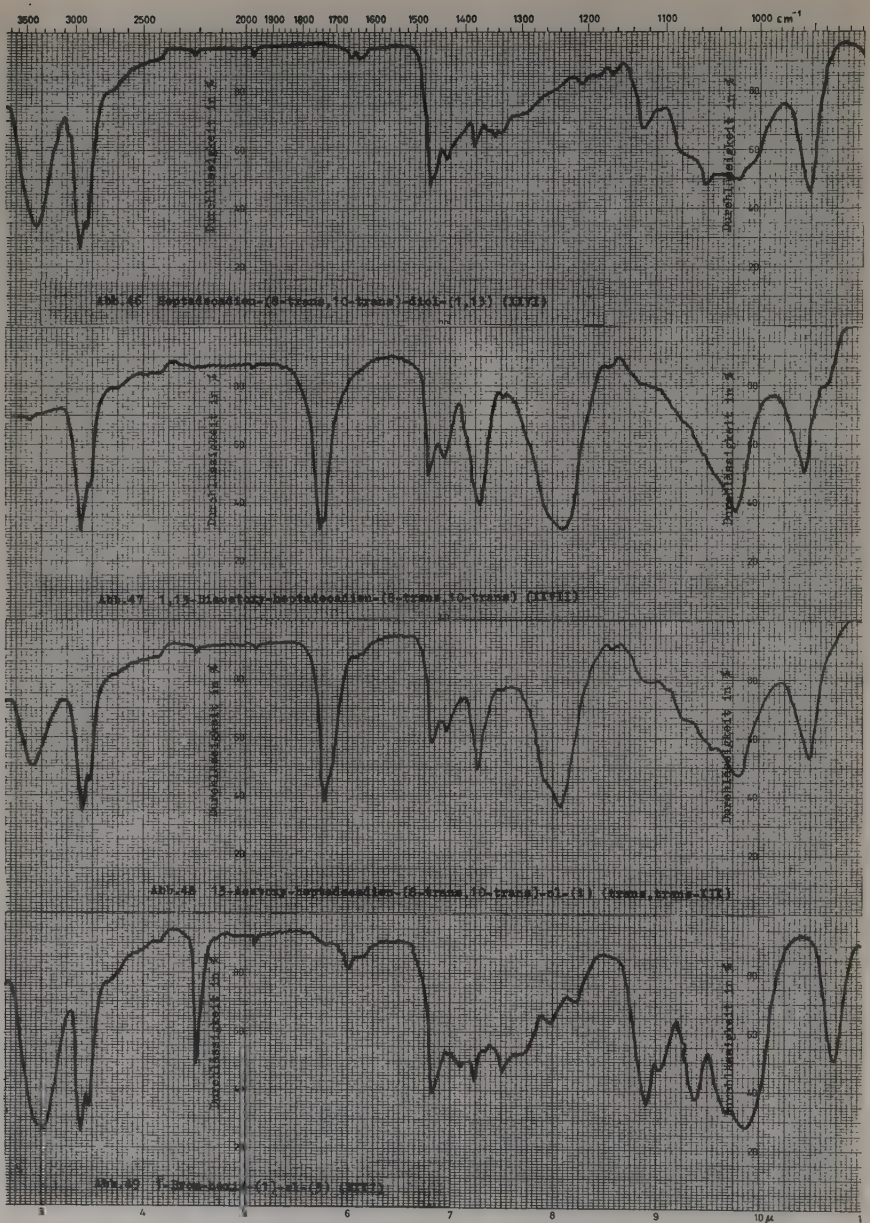


Abb. 46 Heptadecadien-(8-trans,10-trans)-diol-(1,13) (XXVI)

Abb. 47 1,13-Dimethoxy-heptadecadien-(8-trans,10-trans) (XXVII)

Abb. 48 13-Acetoxy-heptadecadien-(8-trans,10-trans)-ol-(1) (trans,trans-XIX)

Abb. 49 1-Brom-heptadecadien-(8,10) (XXIX)

3500 3000 2500 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 Cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
Abb. 50 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadiin-(8,10)-ol-(12) (XXXII)
Abb.51 Pentadecadiin-(8,10)-diol-(1,12) (XXXII)
Abb.52 1-2'-Tetrahydropyranyloxy-pentadecadiin-(8-cis,10-cis)-ol-(12) (XXXV)
Abb.53 Pentadecadiin-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12) (XXXV)
3 4 5 6 7 8 9 10 µ

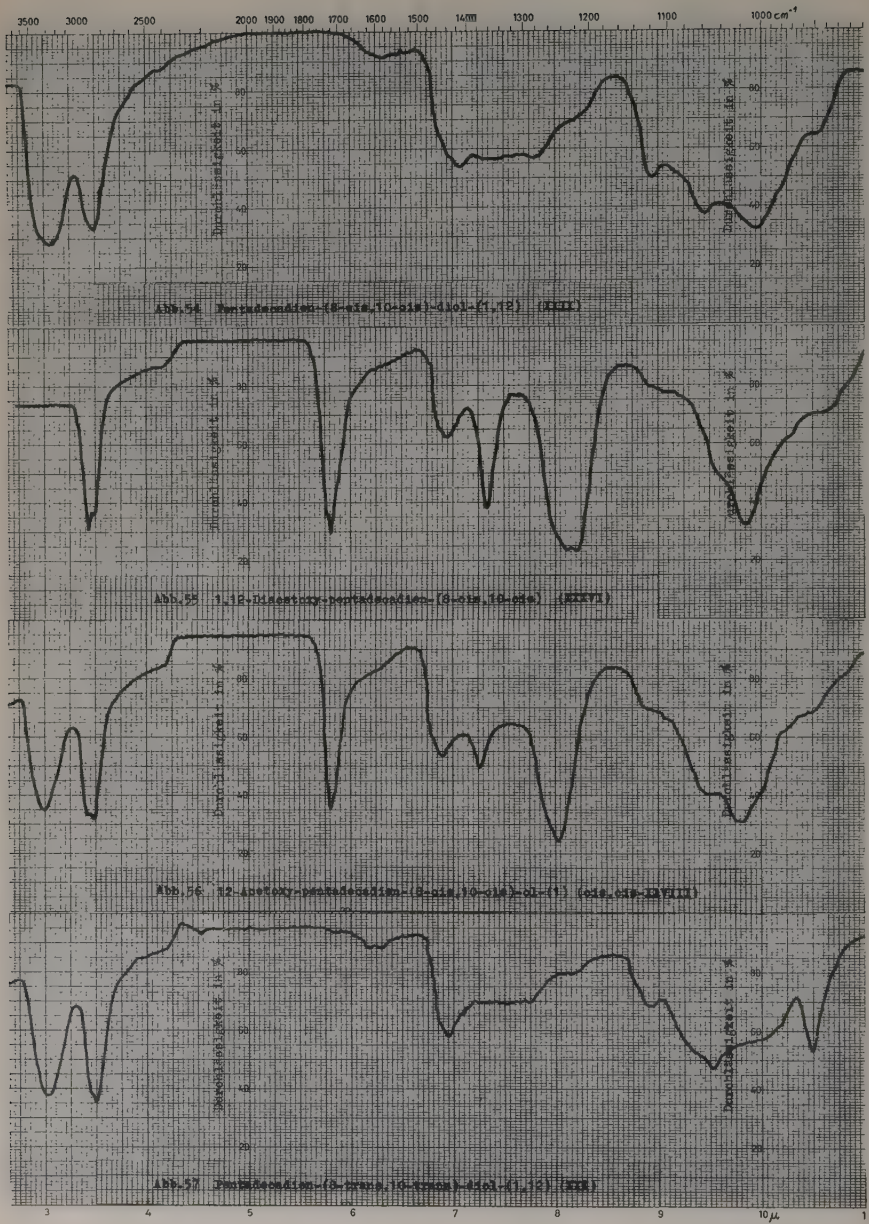


Abb.54 Pentadecadien-(8-cis,10-cis)-diol-(1,12) (XXIII)

Abb.55 1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis) (XXVI)

Abb.56 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-cis,10-cis)-ol-(1) (cis,cis-XXVIII)

Abb.57 Pentadecadien-(8-trans,10-trans)-diol-(1,12) (XXIV)

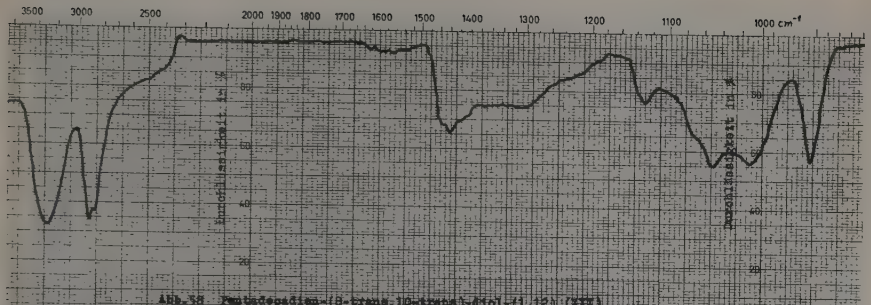
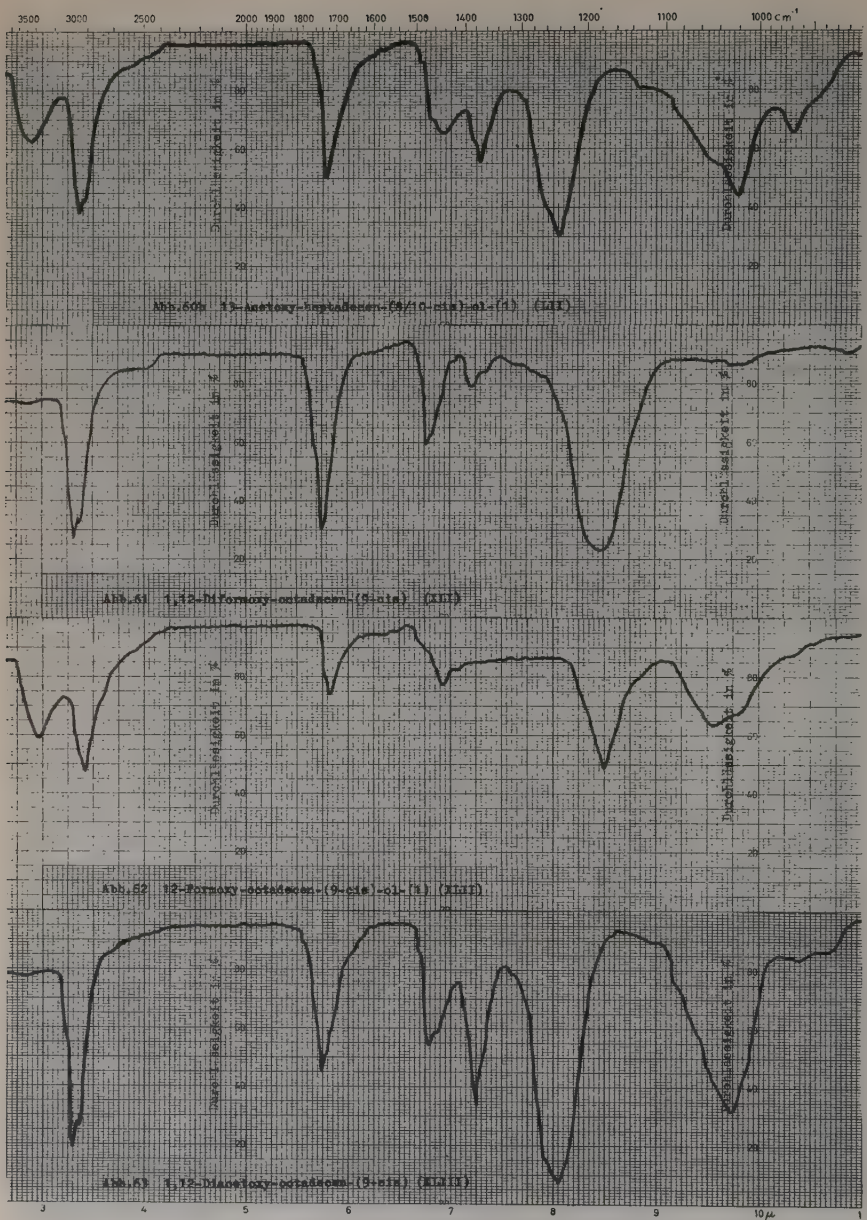


Abb.58 Pentadecadien-(8-trans,10-trans)-diol-(1,12) (XXX)

Abb.59 1,12-Diacetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans) (XXXVIII)

Abb.60 12-Acetoxy-pentadecadien-(8-trans,10-trans)-ol-(1) (trans,trans-XXXIX)

Abb.60a 12-Acetoxy-pentadecen-(8/10-cis)-ol-(1) (XL)


3500 3000 2500 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
Abb.60b 13-acetoxy-heptadecen-(8/10-cis)-ol-(1) (XII)
Abb.61 1,12-Diformoxy-octadecen-(9-cis) (XIII)
Abb.62 12-Formoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XIII)
Abb.63 1,12-Diacetoxy-octadecen-(9-cis) (XIII)
3 4 5 6 7 8 9 10 μ

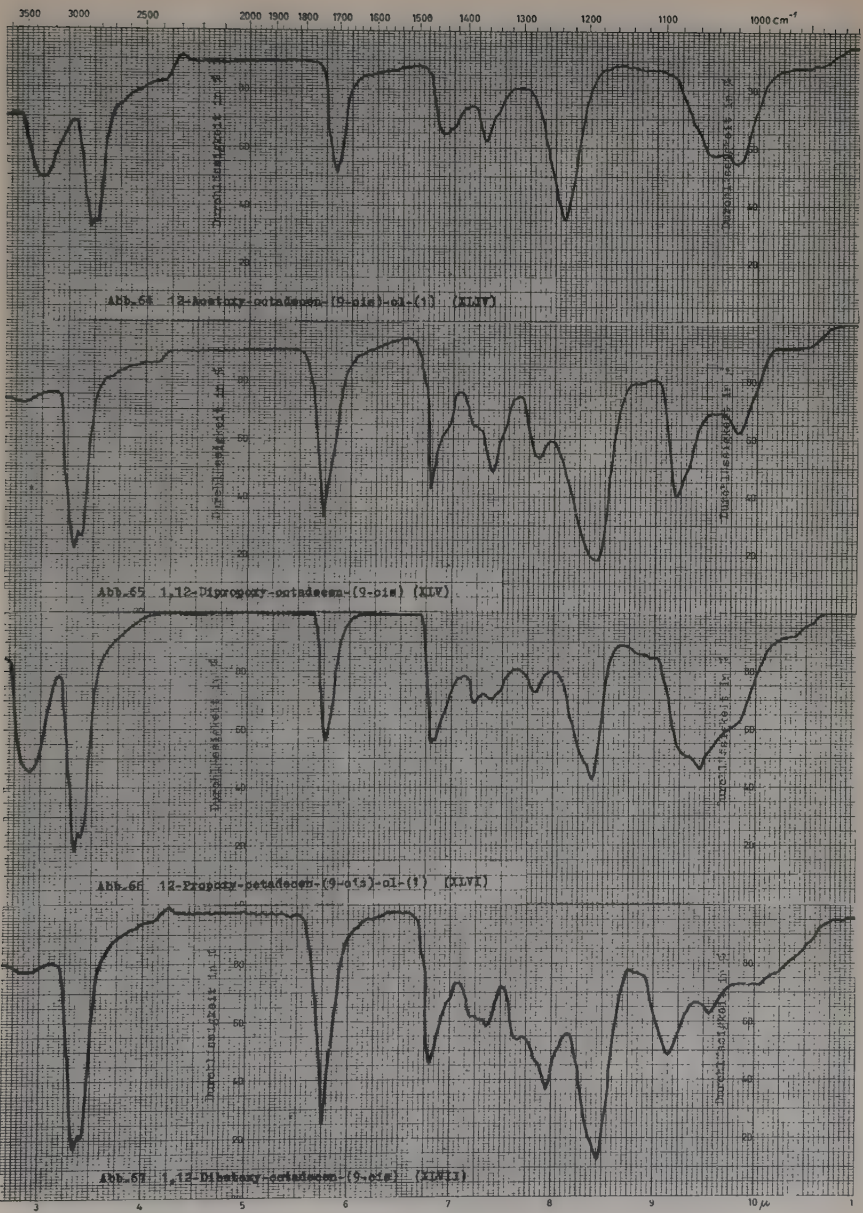


Abb.64 12-Acetoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XLIV)

Abb.65 1,12-Dipropoxy-octadecen-(9-cis) (XLV)

Abb.66 12-Propoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XLVI)

Abb.67 1,12-Diketoxy-octadecen-(9-cis) (XLVII)

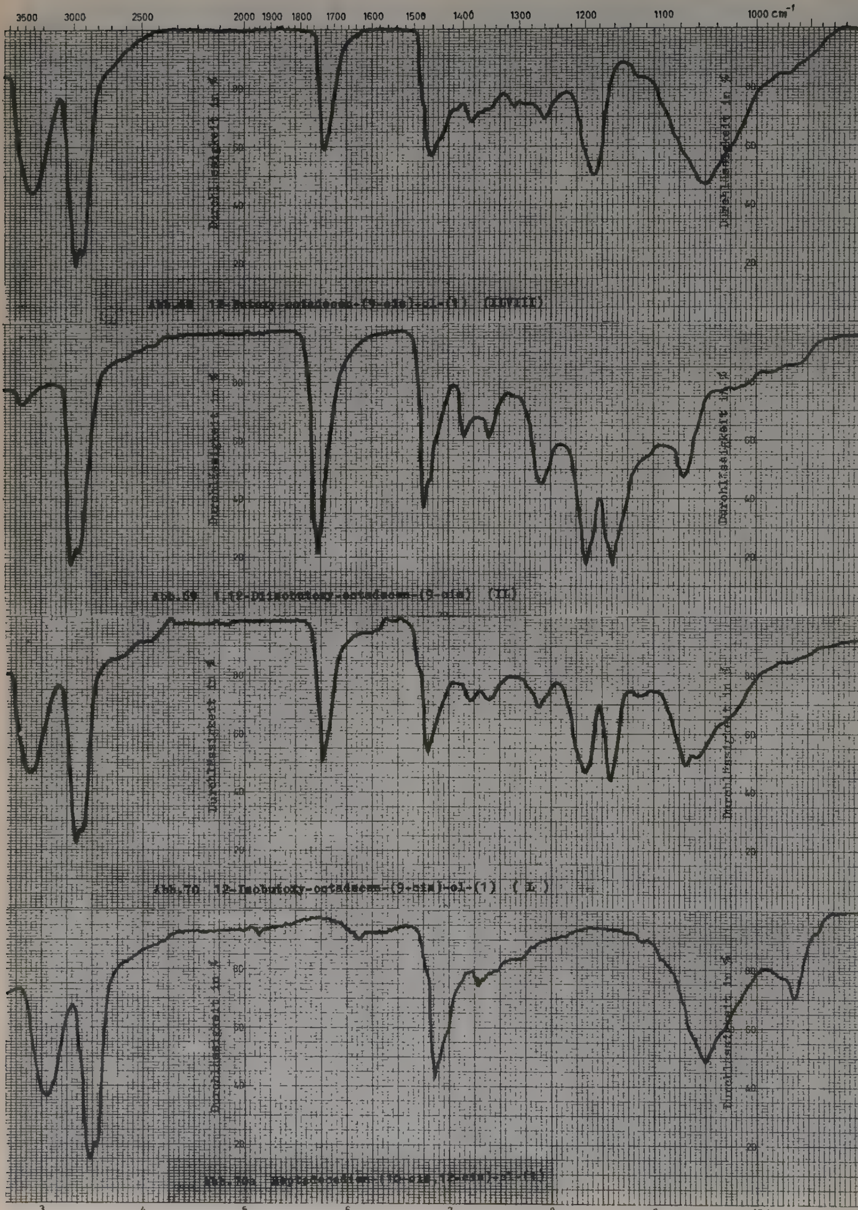


Abb.68 12-Butoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (XLVIII)

Abb.69 1,12-Diisobutoxy-octadecen-(9-cis) (IL)

Abb.70 12-Isobutoxy-octadecen-(9-cis)-ol-(1) (L)

Abb.70a Heptadecadien-(10-cis,12-cis)-ol-(1)

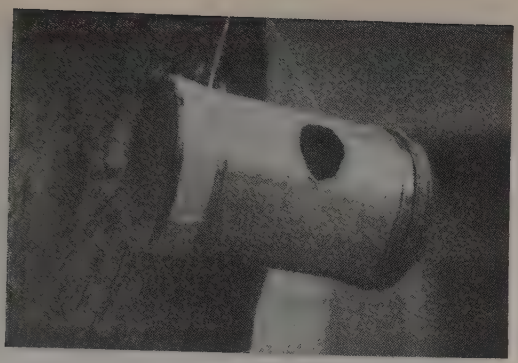


Abb. 71

Abb. 72

Abb. 71 : Köderfalle

Abb. 72 : Leimtafel

Abb. 73

Abb. 74

Abb. 73 : Männchen von Bombyx mori L. in Ruhe

Abb. 74 : Männchen von Bombyx mori L. in Erregung

(Nach A.Butenandt u. E.Hecker)

Abb. 75

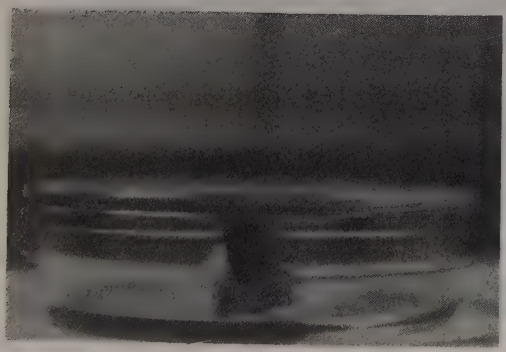


Abb. 76

Abb. 75 : Bombyx mori L. in Petrischälchen

Abb. 76 : Männchen von Bombyx mori L. in einem Petrischälchen

Abb. 77

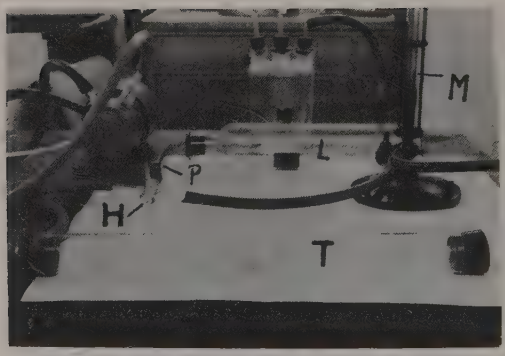


Abb. 78

Abb. 77 : Männchen von Bombyx mori L. in Petrischälchen (vergrößert)

Abb. 78 : Strömungsapparatur nach I.Schwinck

L e b e n s l a u f

Am 22. April 1932 wurde ich, Gerhard Hermann Kasang, als Sohn des Einrichters Hermann Kasang und seiner Ehefrau Helene Kasang, geb. Abel, in Bernau geboren.

Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule, danach die Oberschule. Im Jahre 1950 bestand ich an der Diesterweg-Oberschule die Reifeprüfung.

Nach dem Abitur war ich an der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Buch bei Herrn Prof. Dr. K.Lohmann als Praktikant tätig.

Im Januar 1951 wurde ich an der Pädagogischen Hochschule in Ostberlin immatrikuliert. Nachdem ich 1 1/2 Jahre im Schuldienst war, bewarb ich mich an der Freien Universität Berlin. Im April 1953 bestand ich die Aufnahmeprüfung und begann im Sommersemester 1953 mein Studium mit dem Hauptfach Chemie, den Nebenfächern Mineralogie und Geologie.

Am 19. Februar 1958 bestand ich die Diplomvorprüfung und am 13.Juni 1961 die Diplomhauptprüfung.

Die Diplomarbeit mit dem Thema "Chemische Konstitution und biologische Wirksamkeit der Stereo-Isomeren von Heptadecadien-(10,12)-ol-(1)" machte ich in den Jahren 1960 bis 1961, die Doktorarbeit in den Jahren 1962 bis 1964 am Biochemischen Institut der FU unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R.Riemschneider.

Seit Februar 1964 bin ich Wissenschaftlicher Assistent bei Herrn Prof. Dr. Dr. E.Schütte am Physiologisch-Chemischen Institut der Freien Universität Berlin.